

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000027104
Data Deposito	21/10/2021
Data Pubblicazione	21/04/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	21	78

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	31	22

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	21	77

Titolo

DOSIMETRO COLORIMETRICO PER LA RILEVAZIONE E/O IL MONITORAGGIO DI COMPOSTI TOSSICI VOLATILI
--

“DOSIMETRO COLORIMETRICO PER LA RILEVAZIONE E/O IL MONITORAGGIO DI COMPOSTI TOSSICI VOLATILI”

DESCRIZIONE**5 CAMPO DELL'INVENZIONE**

La presente invenzione riguarda un dispositivo per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene in ambienti esposti a stirene, preferibilmente negli ambienti di lavoro. Tale dispositivo, essendo un dosimetro colorimetrico, si configura come un valido prodotto, a base di materie prime economiche e abbondanti, per la protezione della salute dei lavoratori, in ambienti ad alto contenuto di sostanze tossiche, come per esempio i cantieri navali, dalla facile e veloce preparazione e dal semplice e pratico utilizzo.

STATO DELL'ARTE

Lo stirene rappresenta uno dei componenti principali in molte filiere produttive. Grazie alla sua reattività e alla tendenza alla polimerizzazione, lo stirene è ampiamente utilizzato nell'industria dei polimeri. Pertanto, la sua produzione annuale è stata stimata nel 2012 a 27 milioni di tonnellate (*McGroup, Styrene: 2013 World Market Outlook and Forecast up to 2017, 2013*).

La sua principale applicazione è legata alla produzione di polistirene e copolimeri (ABS, gomma SBR) (*K.R. Bearman, D.C. Blackmore, T.J.N. Carter, F. Colin, J.D. Wright, S.A. Ross, A novel piezo-optical styrene sensor incorporating polymer-supported tribromide ion, Chem. Commun. 9 (2002) 980–981. <https://doi.org/10.1039/b202200a>*.) e resine sintetiche come la fibra di vetro (*R. Letz, F.C. Mahoney, D.L. Hershman, S. Woskie, T.J. Smith, Neurobehavioral effects of acute styrene exposure in fiberglass boatbuilders, Neurotoxicol. Teratol. 12 (1990) 665–668, S. Lee, S. Choi, K. Lee, Evaluation of stoffenmanager and a new exposure model for estimating occupational exposure to styrene in the fiberglass reinforced plastics lamination process, Int. J. Environ. Res. Public Health. 17 (2020) 1–21, R.D. Daniels, S.J. Bertke, Exposure–response assessment of cancer mortality in styrene-exposed boatbuilders, Occup. Environ. Med. (2020) oemed-2020-106445*).

La fibra di vetro è ampiamente utilizzata nell'industria navale, poiché le sue proprietà meccaniche e chimiche la rendono adatta per applicazioni a lungo termine in

ambienti altamente reattivi come quello dell'acqua di mare (B. Papaleo, L. Caporossi, F. Bernardini, L. Cristadoro, L. Bastianini, M. De Rosa, S. Capanna, L. Marcellini, F. Loi, G. Battista, *Exposure to styrene in fiberglass-reinforced plastic manufacture: Still a problem*, *J. Occup. Environ. Med.* 53 (2011) 1273–1278).

- 5 A causa dell'elevata volatilità dello stirene (R.R. Miller, R. Newhook, A. Poole, *Styrene production, use, and human exposure*, *Crit. Rev. Toxicol.* 24 (1994) 1–10), combinata con il suo rischio per la salute, la produzione di fibra di vetro rappresenta un ambiente ad alto rischio per i lavoratori (INAIL, *Dati INAIL sull'andamento degli infortuni sul lavoro*, *Dati Ina.* 11 (2003) 41–44).

- 10 I rischi per la salute dello stirene comprendono: irritazione degli occhi e delle mucose a 50-100 ppm (NIOSH, *Health Hazard Evaluation Determination Report 73-110-278*, (1976) 21), e ha effetto sul sistema nervoso centrale e può portare a dermatiti dopo esposizione ripetuta a causa della sua capacità di distruggere la superficie lipidica della pelle (G. Tiplica, L. Bucur, C.M. Sălăvăstru, *Other Plastics*, in: *Kanerva's Occup. Dermatology*, 2020: pp. 821–829).

- 15 Nel metabolismo umano, lo stirene viene trasformato come ossido di stirene (S.M. Rappaport, K. Yeowell-O'Connell, *Protein adducts as dosimeters of human exposure to styrene, styrene-7,8-oxide, and benzene*, *Toxicol. Lett.* 108 (1999) 117–126) dove si sospetta che causi effetti tossici su reni (J.U. Voss, M. Roller, E. Brinkmann, I. Mangelsdorf, *Nephrotoxicity of organic solvents: Biomarkers for early detection*, *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 78 (2005) 475–485, A.J.W. Verplanke, R.F.M. Herber, *Effects on the kidney of occupational exposure to styrene*, *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 71 (1998) 47–52), tratto gastrointestinale (P. Göttel, O. Axelson, B. Lindelöf, *Field studies on human styrene exposure*, *Work Environ. Heal.* 9 (1972) 76–83, A. Arnedo-Pena, J. Bellido-Blasco, J.L. Villamarin-Vazquez, J.L. Aranda-Mares, N. Font-Cardona, F. Gobba, M. Kogevinas, *Acute health effects after accidental exposure to styrene from drinking water in Spain*, *Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source.* 2 (2003) 1–9), sistema respiratorio (P. Vodicka, M. Koskinen, A. Naccarati, B. Oesch-Bartlomowicz, L. Vodickova, K. Hemminki, F. Oesch, 20 *Styrene metabolism, genotoxicity, and potential carcinogenicity*, *Drug Metab. Rev.* 38 (2006) 805–853, Y. Ohashi, Y. Nakai, H. Ikeoka, H. Koshimo, J. Nakata, Y. Esaki, S. Horiguchi, K. Teramoto, *Degeneration and regeneration of respiratory mucosa of*

- rats after exposure to styrene, *J. Appl. Toxicol.* 6 (1986) 405–412, T. Coccini, C. Fenoglio, R. Nano, P.D.P. Polver, G. Moscato, L. Manzo, Styrene-induced alterations in the respiratory tract of rats treated by inhalation or intraperitoneally, *J. Toxicol. Environ. Health.* 52 (1997) 63–77), nonché effetti genotossici sulle cellule
- 5 (P. Vodicka, M. Koskinen, A. Naccarati, B. Oesch-Bartlomowicz, L. Vodickova, K. Hemminki, F. Oesch, Styrene metabolism, genotoxicity, and potential carcinogenicity, *Drug Metab. Rev.* 38 (2006) 805–853, Y. Ohashi, Y. Nakai, H. Ikeoka, H. Koshimo, J. Nakata, Y. Esaki, S. Horiguchi, K. Teramoto, Degeneration and regeneration of respiratory mucosa of rats after exposure to styrene, *J. Appl. Toxicol.*
- 10 6 (1986) 405–412, T. Coccini, C. Fenoglio, R. Nano, P.D.P. Polver, G. Moscato, L. Manzo, Styrene-induced alterations in the respiratory tract of rats treated by inhalation or intraperitoneally, *J. Toxicol. Environ. Health.* 52 (1997) 63–77, B. Laffon, E. Pásaro, J. Méndez, Evaluation of genotoxic effects in a group of workers exposed to low levels of styrene, *Toxicology.* 171 (2002) 175–186).
- 15 Inoltre, lo stirene è un sospetto agente cancerogeno per l'uomo (R.D. Daniels, S.J. Bertke, Exposure–response assessment of cancer mortality in styrene-exposed boatbuilders, *Occup. Environ. Med.* (2020) oemed-2020-106445, P. Vodicka, M. Koskinen, A. Naccarati, B. Oesch-Bartlomowicz, L. Vodickova, K. Hemminki, F. Oesch, Styrene metabolism, genotoxicity, and potential carcinogenicity, *Drug Metab.*
- 20 *Rev.* 38 (2006) 805–853, International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic risks to Humans. Internal report 14/002, IARC Monographs. (2014) 1–60).
- Per questi motivi, l'esposizione durante i turni di lavoro è regolata da un valore limite di soglia su una media ponderata nel tempo (TVL-TWA) e da un limite di esposizione
- 25 a breve termine (TVL-STEL) fissati rispettivamente a 20 ppmV e 40 ppmV per garantire la sicurezza dei lavoratori (American Conference of Governmental Industrial Hygienists. “Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices.” American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1995).
- 30 La valutazione dell'esposizione personale dei lavoratori viene solitamente effettuata da autorità specifiche utilizzando tubi di campionamento attivi o passivi. Questi tubi sono solitamente riempiti con carbone o altri materiali assorbenti in cui lo stirene

viene raccolto e conservato per analisi successive.

È quindi necessario personale addestrato per eseguire l'analisi gas-cromatografica accoppiata a spettrometria di massa dopo aver desorbito il contenuto di ciascun tubo, con ragguardevoli tempi e costi di misura (*P.R. Evans, S.W. Horstman, Desorption efficiency determination methods for styrene using charcoal tubes and passive monitors, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42 (1981) 471–474, O. Sepai, D. Anderson, B. Street, I. Bird, P.B. Farmer, E. Bailey, Monitoring of exposure to styrene oxide by GC-MS analysis of phenylhydroxyethyl esters in hemoglobin, Arch. Toxicol. 67 (1993) 28–33, M. Ikeda, A. Koizumi, M. Miyasaka, T. Watanabe, Styrene exposure and biologic monitoring in FRP boat production plants, Int. Arch. Occup. Environ. Health. 49 (1982) 325–339*).

Da questo punto di vista, dosimetri passivi a basso costo e di facile lettura possono rappresentare una valida alternativa per facilitare la valutazione dell'esposizione allo stirene e fornire risposte rapide necessarie per garantire la sicurezza dei lavoratori.

Sono stati riportati in letteratura dosimetri che sfruttano diverse combinazioni di parametri chimici e fisici al fine di migliorare le prestazioni del dispositivo. Nel 2002, Bearman et al. (*K.R. Bearman, D.C. Blackmore, T.J.N. Carter, F. Colin, J.D. Wright, S.A. Ross, A novel piezo-optical styrene sensor incorporating polymer-supported tribromide ion, Chem. Commun. 9 (2002) 980–981*) ha proposto un sensore di stirene piezo-ottico che potrebbe essere utilizzato per la dosimetria, impiegando uno strato di fluoruro di polivinilidene (PVDF) modificato in grado di cambiare il comportamento piezoelettrico in seguito all'interazione con lo stirene e una fonte di luce.

Recentemente Radica et al. (*F. Radica, S. Mura, D. Carboni, L. Malfatti, S. Garroni, S. Enzo, G. Della Ventura, G. Tranfo, A. Marcelli, P. Innocenzi, Phenyl-modified hybrid organic-inorganic microporous films as high efficient platforms for styrene sensing, Microporous Mesoporous Mater. 294 (2020) 109877*) hanno descritto un dispositivo ibrido organico/inorganico basato su un film polimerico di tetraetilortosilicato e feniltrietossisilano utilizzato per rilevare lo stirene attraverso la spettroscopia a infrarossi.

I lavori riportati richiedono pertanto la preparazione di percorsi sintetici complessi o di costose strumentazioni per la lettura.

Nel caso di dosimetri ibridi, uno svantaggio ulteriore è la possibile presenza di interferenze, qualora l'analita da rilevare sia un composto organico volatile e reattivo, che comprometterebbe o falserebbe la misura.

Alla luce delle problematiche sopra esposte relative ad inquinanti inevitabilmente presenti in ambienti lavorativi come i cantieri navali e alla impellente e fondamentale necessità di protezione del lavoratore in qualsiasi momento della giornata lavorativa, considerati gli svantaggi elencati dei dispositivi attualmente presenti, è quindi ancora sentita l'esigenza dello sviluppo di sistemi portatili, versatili, di semplice utilizzo e basso costo, che tuttavia assicurino elevate prestazioni di rilevazione di derivati e/o composti chimici tossici volatili e che pertanto permettano di preservare la salute dei lavoratori evitando un'esposizione a sostanze tossiche, acuta e/o per accumulo.

Pertanto, oggetto della presente invenzione è fornire un nuovo dispositivo e un nuovo metodo per la rilevazione dello stirene, così tossico e pericoloso per la salute dei lavoratori, e così ampiamente utilizzato per le sue valide proprietà chimiche, in ambiente lavorativo. Detto dispositivo deve essere pertanto in grado di ovviare a tutte le problematiche dei dispositivi dell'arte nota, mantenendo come scopo primario la precisa e tempestiva rilevazione dello stirene, potenzialmente rischioso per il singolo lavoratore, specialmente in ambienti dove è ampia e comune la sua presenza, come per esempio i cantieri navali.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Il dispositivo dell'invenzione, ovvero il dosimetro colorimetrico risulta essere un buon compromesso per il raggiungimento di tutti questi requisiti.

Specificatamente, viene qui proposto e descritto un dosimetro colorimetrico a multistrato, in grado di rilevare anche basse esposizioni/dosi di stirene, relative ad un'esposizione di 8 ore, ad una concentrazione pari a 5 ppmV.

Gli inventori della presente invenzione hanno sorprendentemente rilevato che, controllando la porosità e dunque la granulometria e il diametro particellare medio dei singoli componenti, in particolare dei supporti inorganici combinati in miscela all'agente colorimetrico, e tramite una specifica geometria del dosimetro finale, erano in grado di ottenere un dosimetro per la rilevazione di stirene da utilizzarsi per la sicurezza dei lavoratori in ambienti di lavoro dove è ampia e comune la sua

presenza, in particolare dei cantieri navali, in grado di rilevare in tempo reale, in maniera precisa e riproducibile, la presenza dell'inquinante gassoso stirene, al cui contatto i lavoratori possono rimanere esposti per le 8 ore lavorative solo ad una concentrazione inferiore alla soglia di legge (TLV-TWA) di 20 ppmV prima di

5 incorrere in danni alla salute più o meno permanenti.

Pertanto, in un suo primo aspetto l'invenzione riguarda un dosimetro colorimetrico a multistrato per la rilevazione di stirene, comprendente:

- un primo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice;

10 - un secondo strato consistente in una miscela di:

- permanganato di potassio (KMnO_4) in una quantità compresa tra 0.5 e 3% in peso rispetto al totale della miscela; e

- almeno un supporto inorganico solido scelto dal gruppo consistente in gel di silice, quarzo, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, silicato di alluminio, zeolite Y, montmorillonite, e loro

15 miscele, in una quantità compresa in un intervallo da 0.15 a 0.45 g; e

- un terzo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice;

in cui l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro particellare D90, misurato tramite diffusione dinamica della luce (DLS), nell'intervallo da 0.5 a 1.5 μm , in cui detto dosimetro ha un profilo sostanzialmente circolare

20

e in cui detto secondo strato è interposto tra detto primo strato e detto terzo strato.

Il dosimetro dell'invenzione è caratterizzato da costi molto ridotti (< 0.1 euro ciascuno) sia delle materie prime, che di assemblaggio, e richiede un unico passaggio di preparazione e risulta in grado di fornire informazioni in tempo reale sull'esposizione personale del lavoratore.

25

Una volta messo a punto, il dosimetro colorimetrico può essere infatti indossato e utilizzato durante le 8 ore lavorative e fornisce un valido mezzo per controllare con tempestività e precisione l'esposizione del singolo lavoratore all'inquinante volatile stirene.

30

Il dosimetro dell'invenzione si può impiegare in uno specifico metodo di rilevazione dello stirene, in grado di essere agilmente ed efficacemente utilizzato dal singolo

lavoratore.

Pertanto, in un suo ulteriore aspetto, l'invenzione riguarda un metodo per la rilevazione dello stirene mediante detto dosimetro quando esposto all'ambiente circostante, preferibilmente in ambienti di lavoro, per esempio in cantieri navali, dove lo step di fabbricazione degli scafi presuppone il rilascio di composti tossici volatili come lo stirene, dannosi per la salute dei lavoratori quando respirati oltre un certo limite di tempo oltre ad una certa concentrazione.

Dunque, nel suo secondo aspetto, l'invenzione concerne un metodo per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene, comprendente le fasi di:

- 10 a. fornire un dosimetro secondo l'invenzione;
- b. esporre il dosimetro della fase a. all'aria dell'ambiente circostante;
- c. osservare l'assorbimento dello stirene presente nell'aria dell'ambiente circostante nella miscela del dosimetro esposto all'aria nella fase b., tramite la variazione radiale di colorazione di detto dosimetro;
- 15 in cui l'assorbimento radiale dello stirene viene evidenziato dalla variazione di colorazione del dosimetro in una corona circolare concentrica che parte dal bordo esterno di detto dosimetro;
- e in cui il raggiungimento da parte di detta corona della circonferenza evidenziata su detto dosimetro indica il raggiungimento dell'esposizione ad una concentrazione di 20ppmV di stirene per 8 ore, misurata tramite assorbimento dello stirene su un campionatore passivo, termodesorbimento ed analisi gas cromatografica accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).
- 20

Infine, il dosimetro dell'invenzione viene utilizzato per rilevare lo stirene in ambiente lavorativo ed è pertanto ulteriore oggetto della presente invenzione l'uso del dosimetro secondo l'invenzione, per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene negli ambienti di lavoro, preferibilmente in cantieri navali e/o laboratori che presuppongono la lavorazione della vetroresina.

DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Figura 1 mostra una vista frontale del dosimetro colorimetrico dell'invenzione;

- 30 Figura 2 mostra una vista laterale della struttura multistrato del dosimetro colorimetrico dell'invenzione;

Figura 3 mostra la variazione radiale di colore riscontrata negli esposimetri

dell'invenzione in cui i substrati inorganici sono biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, caolinite, montmorillonite, allumina, gel di silice, quarzo, zeolite Y, silicato di alluminio;

Figura 4 mostra le granulometrie/ diametri particellari iniziali e post molitura per i
5 vari substrati. Per caolinite, silicato di alluminio e montmorillonite non è stato necessario alcun trattamento;

Figura 5 mostra i substrati inorganici polvere caricati con permanganato. Da sinistra a destra: gel di silice, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, setacci molecolari, silicato di alluminio, montmorillonite, zeolite Y e quarzo;

10 Figura 6 mostra la percentuale in peso di KMnO_4 caricato su ogni substrato;

Figura 7 mostra la dipendenza dell'area reagita dal tempo di esposizione e si configura come una curva di calibrazione dipendente dal tempo. Ognuno dei punti di Figura 7 rappresenta la media di 3 differenti misure effettuate su dosimetri analizzati durante le 8 ore di esposizione al composto tossico stirene.

15 Figura 8 mostra la correlazione tra l'area reagita del dosimetro e la quantità di stirene misurata con il campionatore passivo.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Nella presente invenzione con i seguenti termini:

- 20 - "dosimetro" o "dosimetro colorimetrico" o "dosimetro colorimetrico a multistrato" si intende un rilevatore di gas, acidi e agenti chimici nell'ambiente, ovvero un dispositivo che lavora in protezione del corpo contro sostanze pericolose, rilevandone la presenza attraverso tecnologie e sostanze che reagiscono colorimetricamente, e pertanto visivamente, in presenza della/e sostanza/e tossiche.
- 25 Nel caso del dosimetro della presente invenzione, la reazione eterogenea all'interfaccia tra superficie solida del dosimetro e molecole di composto tossico gassoso da identificare è una reazione di ossidazione che provoca la colorazione e quindi la successiva identificazione del composto tossico sulla superficie solida del dosimetro. Nel caso specifico del dosimetro della presente invenzione, il dispositivo
- 30 misura il prodotto di una concentrazione per un determinato intervallo di tempo. Il risultato ottenibile da detta misura è quindi l'integrale della concentrazione nel tempo. Noto il tempo è quindi possibile stimare un valore medio di concentrazione relativo al periodo di esposizione del dosimetro all'aria dell'ambiente circostante;

- “20 ppmV di stirene” si intende la concentrazione massima permessa (TLV-TWA), espressa in parti per milione per volume (ppmV), di esposizione allo stirene, ovvero un inquinante gassoso, per un lavoratore, durante un turno di lavoro di 8 ore, prima di incorrere in danni alla salute più o meno permanenti;

- 5 - “campionatore passivo” si intende un dispositivo in grado di raccogliere i gas e i vapori inquinanti presenti nell’aria senza far uso di aspirazione forzata, non prevedendo perciò l’utilizzo di alcun sistema di pompaggio dei campioni. Il tipico campionatore passivo è un tubo contenente materiale con una buona affinità di legame per l’inquinante di interesse, che vi entra grazie al processo fisico di
- 10 diffusione fino a raggiungere l’equilibrio con l’ambiente circostante. In questo modo, il campionatore permette di determinare concentrazioni di contaminanti mediate nel tempo durante il periodo di utilizzo. Nel caso del dosimetro della presente invenzione, il campionatore passivo e/o la fase di campionamento passivo verrà successivamente utilizzato per ottenere una misurazione standard e/o di riferimento,
- 15 durante la taratura e/o la validazione del dosimetro dell’invenzione.

Nello specifico, come sarà evidente dalla parte sperimentale, il campionatore passivo utilizzato nella presente invenzione è un tubo di adsorbimento in fase solida (SPE) in acciaio inossidabile (diametro esterno 6,4 mm, interno 5 mm e lunghezza 89 mm) riempito con 250 mg di Tenax GR (composizione 70% di 2,6-difenilossido e

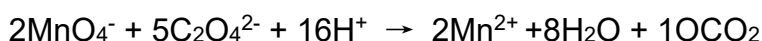
20 30% grafite, Markes, UK) con maglie da 60 a 80;

- “retrotitolazione permanganometrica” si intende un metodo di titolazione in cui la concentrazione di un analita è determinata facendolo reagire con una quantità nota di reagente in eccesso. Il reagente in eccesso rimanente è quindi titolato con un secondo reagente. Nel caso della presente invenzione, il reagente in eccesso da

25 titolare era una quantità pesata di supporto inorganico solido caricata di permanganato e il secondo reagente era un volume noto (10 mL) di soluzione acquosa di ossalato di sodio;

- “permanganometria” si intende una tecnica utilizzata in chimica analitica che utilizza come standard primario l’ossalato di sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) per quantificare lo ione permanganato attraverso la seguente reazione:

30



Il raggiungimento del punto equivalente, caratterizzato dal primo eccesso di ione

permanganato (MnO_4^-), è segnalato dalla comparsa del colore viola in soluzione (punto di viraggio). Nel caso del dosimetro della presente invenzione, la reazione eterogenea all'interfaccia tra superficie solida del dosimetro e le molecole di stirene gassoso produce MnO_2 sul dosimetro mentre lo stirene viene ossidato;

- 5 - "variazione di colorazione radiale del permanganato" si intende la variazione di colorazione del permanganato da viola ad avana, corrispondente alla reazione chimica di passaggio da permanganato a biossido di manganese;
- "setacci molecolari" si intendono materiali che possono separare molecole in base alle dimensioni. Questa capacità è basata sulla presenza nel materiale di minuscoli
10 pori di dimensione esatta e uniforme, con un diametro compreso tra 3 e 10 Å a seconda del materiale. Solo le molecole con dimensioni abbastanza piccole da penetrare attraverso i pori possono entrare nel materiale. Nel caso dei setacci molecolari della presente invenzione, sono da elencarsi gli alluminosilicati, le zeoliti, sia naturali che sintetiche (permutiti), gli alluminofosfati;
- 15 - "vetro" si intende un materiale trasparente amorfo, costituito da biossido di silicio e/o silicati di metalli alcalini, alcalino-terrosi e di altri metalli bivalenti, ottenuto per fusione di sabbia silicea con ossidi e carbonati. Nel caso del dosimetro dell'invenzione il vetro utilizzato è un vetro di silice da microscopio Sail Brand;
- "materiale polimerico" o "materiale polimerico trasparente rigido" si intende un
20 materiale composto da molecole organiche di elevato peso molecolare costituite da un gran numero di unità strutturali, uguali o diverse (nel caso dei copolimeri), unite da uno stesso tipo di legame (covalente) e con una struttura che può essere lineare, ramificata o anche tridimensionale. Le singole molecole possono essere unite per mezzo di deboli legami secondari oppure da legami trasversali di valenza. I
25 perfluorocarburi sono composti costituiti interamente da fluoro e carbonio, ed in questa classe di composti si annoverano polimeri e copolimeri caratterizzati da una particolare inerzia chimica e stabilità termica. Nel caso del dosimetro dell'invenzione sono utilizzati materiali polimerici trasparenti rigidi scelti tra i perfluoro-polimeri o perfluoro-copolimeri, preferibilmente l'etilene propilene fluorurato (FEP), un
30 copolimero composto da esafluoropropilene e tetrafluoropropilene.
- "scala di Mohs" si intende un criterio empirico per la valutazione della durezza dei materiali, che assume come riferimento la durezza di dieci minerali numerati

progressivamente da 1 a 10, tali che ciascuno è in grado di scalfire quello che lo precede ed è scalfito da quello che lo segue. Per determinare la durezza di un minerale non si fa altro che provare quale minerale della scala esso scalfisce e da quale è scalfito. Il primo minerale della serie è il talco, l'ultimo il diamante.

- 5 Gli inventori della presente invenzione hanno sorprendentemente rilevato che, mediante la scelta di specifici supporti inorganici solidi, mediante il controllo della loro porosità e granulometria/diametro particellare (D90) e mediante uno specifico assemblaggio a multistrato dei suddetti materiali in una pastiglia con una specifica geometria avente un profilo sostanzialmente circolare, era possibile ottenere un
- 10 efficiente dosimetro per la rilevazione dello stirene, avente un assorbimento laterale del composto gassoso tossico, per ottenere una decolorazione radiale, in grado di essere facilmente e tempestivamente osservata dal lavoratore e tarata per raggiungere il centro della pastiglia al raggiungimento del limite di legge per preservare la salute del lavoratore.
- 15 In un suo primo aspetto, pertanto, l'invenzione concerne un dosimetro colorimetrico a multistrato per la rilevazione di stirene, comprendente:
- un primo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice;
 - un secondo strato consistente in una miscela di:
 - 20 - permanganato di potassio (KMnO_4) in una quantità compresa tra 0.5 e 3% in peso rispetto al totale della miscela; e
 - almeno un supporto inorganico solido scelto dal gruppo consistente in gel di silice, quarzo, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, silicato di alluminio, zeolite Y, montmorillonite, e loro
- 25 miscele, in una quantità compresa in un intervallo da 0.15 a 0.45 g; e
- un terzo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice;
- in cui l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro particellare D90, misurato tramite diffusione dinamica della luce (DLS), nell'intervallo da 0.5 a 1.5 μm ,
- 30 in cui detto dosimetro ha un profilo sostanzialmente circolare
- e in cui detto secondo strato è interposto tra detto primo strato e detto terzo strato.
- Il dispositivo dell'invenzione si configura quindi come un dosimetro colorimetrico a

base di permanganato di potassio caricato su un pellet di diversi supporti inorganici. La geometria, avente un profilo sostanzialmente circolare, e la struttura a multistrato di detto dosimetro, e dunque l'incapsulamento di una miscela solida di supporto inorganico, con caricato KMnO_4 , all'interno di due strati di materiale trasparente
5 rigido, è stata scelta e ottimizzata ai fini rallentare la reazione del KMnO_4 con lo stirene, portando a una reazione controllata nel tempo, rappresentando dunque una scelta valida ed economica per avvertire i lavoratori della sovraesposizione allo stirene (ovvero la raggiunta del valore TLV-TWA di 20 ppmV di stirene in aria dell'ambiente circostante).

- 10 Il dosimetro colorimetrico dell'invenzione comprende un primo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice, preferibilmente detto primo strato è fatto di vetro di silice, più preferibilmente della marca Sail Brand.

Detto primo strato è fatto di un materiale trasparente rigido, per poter rilevare ad
15 occhio nudo la decolorazione del secondo strato del dosimetro dell'invenzione, ed essere utilizzato in maniera semplice, immediata dal singolo lavoratore e segnalare la presenza dell'agente tossico in maniera tempestiva.

La scelta del materiale trasparente rigido specificatamente scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice,
20 dipende da un lato dalla facilità di recupero della materia prima, dalla sua convenienza e semplicità di assemblaggio e utilizzo e, soprattutto, dalla scarsa interazione tra il materiale scelto e la miscela di permanganato e almeno un supporto inorganico, con cui il primo strato viene a contatto nel dispositivo dell'invenzione, che porterebbe a contaminazioni e interferenze nella misura.

- 25 Il dosimetro dell'invenzione comprende un secondo strato consistente in una miscela di:

- permanganato di potassio (KMnO_4) in una quantità compresa tra 0.5 e 3% in peso rispetto al peso totale della miscela; e
- almeno un supporto inorganico solido scelto dal gruppo consistente in gel

- 30 di silice, quarzo, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, silicato di alluminio, zeolite Y, montmorillonite, e loro miscele, in una quantità compresa in un intervallo da 0.15 a 0.45 g.

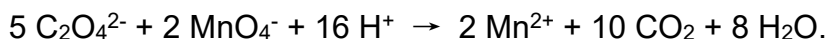
Il permanganato di potassio è un agente ossidante che viene spesso utilizzato nelle titolazioni ossidimetriche; è stato scelto per l'indubbio vantaggio di essere facilmente reperibile e di non richiedere ulteriori indicatori durante le titolazioni colorimetriche.

La semi-reazione di riduzione del permanganato in soluzione acida è:



La soluzione di permanganato di potassio che viene usata quale titolante deve essere preparata a titolo approssimato e successivamente standardizzata.

Per determinare il titolo del permanganato si usa un eccellente standard primario, l'ossalato di potassio $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, che può essere ottenuto con un elevato grado di purezza, si presenta stabile quando è riscaldato e non è igroscopico. La reazione tra l'ossalato e il permanganato è:



Preferibilmente, detto permanganato di potassio è in una quantità in un intervallo da 1 a 2.5% in peso rispetto al peso totale della miscela.

- 15 Più preferibilmente detto permanganato di potassio è in una quantità di 1.5 % in peso rispetto al peso totale della miscela.

Il permanganato si presenta nel dosimetro dell'invenzione, in miscela, preferibilmente assorbito, su un supporto inorganico solido; pertanto, il dosimetro dell'invenzione comprende almeno un supporto solido scelto dal gruppo consistente in gel di silice, quarzo, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, silicato di alluminio, zeolite Y, montmorillonite, e loro miscele, in una quantità compresa in un intervallo da 0.15 a 0.45 g.

Preferibilmente detto almeno un supporto inorganico è caolinite.

Ancora preferibilmente detto almeno un supporto inorganico è in una quantità in un intervallo da 0.20 a 0.30 g, più preferibilmente è in una quantità di 0.25 g.

- 25 Detto almeno un supporto inorganico è caratterizzato da una specifica porosità e dunque uno specifico intervallo di diametro particellare medio, misurato tramite DLS. Specificatamente, l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro particellare medio nell'intervallo da 0.5 a 1.5 μm .
- 30 Preferibilmente, l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro particellare medio nell'intervallo da 0.9 a 1.1 μm .

Più preferibilmente, l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro

particellare medio di 1 μ m.

Senza essere legati ad alcuna teoria, gli inventori hanno infatti sorprendentemente rilevato che la scelta di un supporto inorganico e della sua specifica granulometria e quindi del diametro particellare medio (D90) risulta fondamentale e necessaria per
5 il controllo ottimale della reattività dell'analita da rilevare, il suo tempo di assorbimento e il controllo della reazione di ossidazione che porta alla caratteristica colorazione osservabile ad occhio nudo in maniera diretta e tempestiva dal lavoratore stesso.

Il dosimetro colorimetrico dell'invenzione comprende un terzo strato fatto di un
10 materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice, preferibilmente detto terzo strato è fatto di vetro di silice, più preferibilmente della marca Sail Brand.

Detto terzo strato è anch'esso fatto di un materiale trasparente rigido, per poter rilevare ad occhio nudo la decolorazione del secondo strato del dosimetro
15 dell'invenzione, ed essere utilizzato in maniera semplice, immediata dal singolo lavoratore e segnalare la presenza dell'agente tossico in maniera tempestiva.

Come per il primo strato, anche per il terzo strato la scelta del materiale trasparente rigido, specificatamente il vetro e suoi derivati, dipende da un lato dalla facilità di recupero della materia prima, dalla sua convenienza e semplicità di assemblaggio
20 e utilizzo e, soprattutto, dalla scarsa interazione tra il materiale scelto e la miscela di permanganato e l'almeno un supporto inorganico, con cui il primo strato viene a contatto nel dispositivo dell'invenzione, che porterebbe a contaminazioni e interferenze nella misura.

In una forma di realizzazione particolarmente preferita e vantaggiosa
25 dell'invenzione, il dosimetro colorimetrico a multistrato per la rilevazione di stirene consiste di:

- un primo strato fatto di vetro di silice;
- un secondo strato consistente in una miscela di:
 - permanganato di potassio in una quantità di 1.5 % in peso rispetto al peso
30 totale della miscela; e
 - un supporto inorganico solido fatto di caolinite in una quantità di 0.25 g; e
- un terzo strato fatto di vetro di silice.

In un aspetto vantaggioso e preferito dell'invenzione, per poter ulteriormente controllare e regolare in maniera riproducibile la velocità di diffusione del composto volatile tossico, ovvero lo stirene, e poter rilevare il suo assorbimento nella miscela di permanganato di potassio e supporto inorganico solido, detta miscela è
5 interposta tra il primo ed il terzo strato, essendo a contatto con la superficie interna del primo e del terzo strato, configurandosi così come un dosimetro a multistrato.

Questa specifica struttura a multistrato, con questa specifica sequenza, del dosimetro dell'invenzione, e dunque l'incapsulamento di una miscela solida di supporto inorganico con caricato KMnO_4 all'interno di due strati di materiale
10 trasparente rigido, è stata scelta e ottimizzata ai fini rallentare la reazione del KMnO_4 con lo stirene, portando a una reazione controllata nel tempo, rappresentando dunque una scelta valida ed economica per avvertire i lavoratori della sovraesposizione allo stirene (ovvero del raggiungimento di un'esposizione equivalente a quella che si ottiene con una permanenza di 8 ore ad una
15 concentrazione pari al valore TLV-TWA di 20 ppmV di stirene in aria).

I bordi esterni del dosimetro presentano quindi una superficie del permanganato di potassio, in miscela con l'almeno un supporto inorganico, ovvero la miscela fatta di almeno un supporto inorganico caricato con permanganato di potassio, esposta all'aria e quindi in contatto con la possibile presenza di stirene. In questo modo, il
20 composto tossico stirene è in grado di assorbirsi radialmente dai bordi del dosimetro verso l'interno, dove è presente una linea prestabilita, che segna il limite di legge di 20 ppmV (TLV-TWA) da non superare per tutta la durata della giornata del lavoratore, ovvero 8 ore.

Alla luce di quanto sopra, risulta evidente l'importanza della geometria e della
25 sequenza degli strati del dosimetro dell'invenzione, ai fini di ottenere una rilevazione semplice ma riproducibile e accurata.

Pertanto, il dosimetro dell'invenzione ha un profilo sostanzialmente circolare.

Gli inventori hanno infatti sorprendentemente rilevato che una geometria a multistrato sostanzialmente circolare, di ridotte dimensioni e di peso trascurabile,
30 perché inferiore a 3g, ne consentono non solo l'eventuale integrazione nelle tute dei lavoratori senza alcun effetto di ostacolo alle loro prestazioni o al loro comfort, ma anche lo specifico controllo della variazione radiale della colorazione del dosimetro,

a seguito dell'assorbimento dello stirene dal suo bordo laterale verso il centro, lungo una linea circonferenziale concentrica, ovvero una corona circolare concentrica.

La reazione eterogenea all'interfaccia tra superficie solida del dosimetro e molecole di stirene gassose dell'aria ambientale produce MnO_2 nel dosimetro, causandone

5 la progressiva variazione di colorazione dall'esterno verso l'interno della pastiglia. Questa geometria è stata scelta per ottenere una diffusione radiale, pertanto di più facile lettura e controllo, dell'analita all'interno del dosimetro.

Pertanto, in una forma vantaggiosa, per agevolare il raggiungimento di questi scopi, il dosimetro dell'invenzione ha un profilo sostanzialmente circolare, avente un

10 diametro in un intervallo da 1 a 3 cm e uno spessore in un intervallo da 0.5 a 1.5 mm, misurati con un calibro digitale. Il calibro digitale utilizzato nella presente invenzione è della marca (RSpro).

Preferibilmente, detto dosimetro è un disco, avente un diametro di 25 cm ed uno spessore di 1 mm, misurati con un calibro digitale. Il calibro digitale utilizzato nella

15 presente invenzione è della marca (RSpro).

Lo spessore dei singoli strati non è limitato a specifici intervalli, purché lo spessore finale del dosimetro dell'invenzione rientri nell'intervallo da 0.5 a 1.5 mm.

In una forma di realizzazione ulteriore, il primo e/o il terzo strato possono essere fatti di materiali interferenti con il permanganato di potassio, contenuto nel secondo

20 strato del dosimetro dell'invenzione.

Quando è il primo strato ad essere fatto di un materiale interferente con il permanganato di potassio contenuto nel secondo strato del dosimetro dell'invenzione, tra primo ed il secondo strato è interposto uno strato intermedio non limitato in composizione chimica, ma necessariamente inerte chimicamente, in

25 riferimento alla reazione indesiderata con il permanganato, contenuto nel secondo strato.

In questa specifica forma di realizzazione, il primo strato assicura le proprietà meccaniche di rigidità del dosimetro dell'invenzione e lo strato intermedio interposto tra il primo e il secondo strato è aggiunto ai fini di assicurare l'inerzia chimica di detto

30 primo strato nei confronti della possibile reazione indesiderata con il permanganato contenuto nel secondo strato del dosimetro dell'invenzione.

Quando è il terzo strato ad essere fatto di un materiale interferente con il

permanganato di potassio contenuto nel secondo strato del dosimetro dell'invenzione, tra secondo ed il terzo strato è interposto uno strato intermedio non limitato in composizione chimica, ma necessariamente inerte chimicamente, in riferimento alla reazione indesiderata con il permanganato contenuto nel secondo strato.

In questa specifica forma di realizzazione, il terzo strato assicura le proprietà meccaniche di rigidità del dosimetro dell'invenzione e lo strato intermedio interposto tra il secondo e il terzo strato è aggiunto ai fini di assicurare l'inerzia chimica di detto primo strato nei confronti della possibile reazione indesiderata con il permanganato contenuto nel secondo strato del dosimetro dell'invenzione.

In una ulteriore forma di realizzazione, detto strato intermedio può essere interposto tra il primo e il secondo strato e anche tra il secondo e il terzo strato, contemporaneamente, e detto strato intermedio interposto tra il primo e il secondo strato può essere chimicamente uguale o differente allo strato intermedio interposto tra il secondo e il terzo strato.

In un ulteriore e vantaggiosa forma di realizzazione dell'invenzione, il dosimetro dell'invenzione è un dispositivo monouso, preferibilmente portatile.

Il dosimetro dell'invenzione risulta, come sarà evidente dalla parte sperimentale, di semplice preparazione e assemblaggio e utilizza materie prime economiche e di facile reperimento.

La preparazione e l'assemblaggio del dosimetro dell'invenzione avvengono secondo l'Esempio 1A-D.

Dati questi vantaggi, si configura come un dispositivo monouso e impiegabile dal singolo lavoratore in maniera semplice e dall'immediata comprensione, visto l'utilizzo di una rivelazione colorimetrica, visibile ad occhio nudo, in tempo reale.

Il dosimetro dell'invenzione è caratterizzato da costi molto ridotti (< 0.1 euro ciascuno) sia delle materie prime inorganiche che di assemblaggio, e richiede un unico passaggio di preparazione e risulta in grado di fornire informazioni in tempo reale sull'esposizione personale del lavoratore.

Una volta messo a punto, il dosimetro colorimetrico può essere infatti indossato e utilizzato durante le 8 ore lavorative e fornisce un valido mezzo per controllare con tempestività e precisione l'esposizione del singolo lavoratore all'inquinante volatile

stirene.

In una forma di realizzazione ulteriore dell'invenzione, il primo e il terzo strato del dosimetro dell'invenzione, sono fatti di un materiale polimerico trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in perfluoro-polimeri e perfluoro-copolimeri e loro miscele, preferibilmente i perfluoro-copolimeri, ancora preferibilmente copolimeri di esafuoropropilene e tetrafluoropropilene, più preferibilmente etilene propilene fluorurato (FEP).

In un'altra forma di realizzazione vantaggiosa dell'invenzione, solo il primo strato del dosimetro dell'invenzione è fatto di un materiale polimerico trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in perfluoro-polimeri, perfluoro-copolimeri e loro miscele, preferibilmente i perfluoro-copolimeri, ancora preferibilmente copolimeri di esafuoropropilene e tetrafluoropropilene, più preferibilmente etilene propilene fluorurato (FEP). In questa forma di realizzazione il terzo strato è fatto di un materiale inorganico scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice, preferibilmente detto primo strato è fatto di vetro di silice, più preferibilmente della marca Sail Brand.

In una ulteriore forma di realizzazione vantaggiosa dell'invenzione, solo il terzo strato del dosimetro dell'invenzione è fatto di un materiale polimerico trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in perfluoro-copolimeri e loro miscele, preferibilmente i perfluoro-copolimeri, ancora preferibilmente copolimeri di esafuoropropilene e tetrafluoropropilene, più preferibilmente etilene propilene fluorurato (FEP). In questa forma di realizzazione il primo strato è fatto di un materiale inorganico scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice, preferibilmente detto primo strato è fatto di vetro di silice, più preferibilmente della marca Sail Brand.

Il materiale polimerico trasparente rigido è stato scelto dagli inventori tra i perfluorocarburi, ovvero tra i composti costituiti interamente da fluoro e carbonio, che comprendono i perfluoro-polimeri e perfluoro-copolimeri, poiché sono specifici polimeri che assicurano, a differenza della maggior parte dei materiali organici, una particolare inerzia chimica, soprattutto nei confronti del permanganato, assicurando quindi una riproducibilità e precisione della misura, ed una efficace stabilità termica e rigidità, che assicura al dosimetro dell'invenzione stabilità e resistenza.

Il dosimetro dell'invenzione viene impiegato in un nuovo metodo di rivelazione dello stirene, semplice, veloce e immediato.

Detto metodo per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene, comprende le fasi di:

- 5 a. fornire un dosimetro secondo l'invenzione;
- b. esporre il dosimetro della fase a. all'aria dell'ambiente circostante;
- c. osservare l'assorbimento dello stirene presente nell'aria dell'ambiente circostante nella miscela del dosimetro esposto all'aria nella fase b., tramite la variazione di colorazione radiale del dosimetro;
- 10 in cui l'assorbimento radiale dello stirene viene evidenziato dalla variazione di colorazione del dosimetro in una corona circolare concentrica che parte dal bordo esterno di detto dosimetro;
- e in cui il raggiungimento da parte di detta corona della circonferenza evidenziata su detto dosimetro indica il raggiungimento dell'esposizione ad una concentrazione
- 15 di 20ppmV di stirene per 8 ore, misurata tramite assorbimento dello stirene su un campionatore passivo, termodesorbimento ed analisi gas cromatografica accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).
- Gli inventori hanno infatti sorprendentemente rilevato che il dosimetro dell'invenzione poteva essere impiegato in un metodo di rilevazione che si configura
- 20 quindi come una valida, veloce e semplice alternativa per rilevare stirene in vari ambienti, preferibilmente in ambienti lavorativi, che permette al lavoratore di rilevare con facilità ed accuratezza la presenza del composto tossico anche durante spostamenti da un ambiente all'altro.
- Tramite il solo controllo della colorazione del dosimetro, infatti, il lavoratore ha la
- 25 possibilità di essere "indipendente" nella rilevazione e di non dover avere numerose fasi di analisi successive prima di evidenziare il raggiungimento della esposizione massima consentita (ad una concentrazione pari al TLV-TWA per una durata di 8 ore lavorative), alla quale è necessario allontanarsi.
- Il metodo dell'invenzione comprende una fase b. di esporre il dosimetro all'aria.
- 30 Preferibilmente detta fase a. ha durata di 8 ore.
- Ancora preferibilmente detta fase a. avviene nell'ambiente di lavoro, più preferibilmente in cantieri navali.

Data la leggerezza e trasportabilità del dosimetro dell'invenzione, il metodo non è limitato ad un unico ambiente e nemmeno ad un unico ambiente di lavoro, ma il singolo lavoratore può rilevare e monitorare la variazione di colore del dosimetro in qualsiasi ambiente, purché il dosimetro sia esposto all'aria dell'ambiente circostante.

5 Infine, il metodo dell'invenzione comprende una fase c. di osservare l'assorbimento dello stirene presente nell'aria, preferibilmente dell'ambiente di lavoro, nella miscela del dosimetro esposto all'aria nella fase b., tramite la variazione di colorazione radiale del dosimetro;

in cui l'assorbimento radiale dello stirene viene evidenziato dalla variazione di colorazione del dosimetro in una corona circolare concentrica che parte dal bordo
10 di detto dosimetro;

e in cui il raggiungimento da parte di detta corona della circonferenza evidenziata su detto dosimetro indica il raggiungimento dell'esposizione ad una concentrazione di 20ppmV di stirene per 8 ore, misurata tramite assorbimento dello stirene su un
15 campionatore passivo, termodesorbimento ed analisi gas cromatografica accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).

Detto adsorbimento dello stirene viene evidenziato dal cambiamento di colore del dosimetro in una corona circolare concentrica che parte dal bordo del dosimetro e progressivamente si amplia nella direzione del centro. Lo stirene, infatti, viene
20 assorbito dall'aria dell'ambiente circostante, ovvero dall'esterno verso l'interno del dosimetro di forma sostanzialmente circolare.

Il raggiungimento da parte del fronte di reazione, ovvero di detta corona della circonferenza evidenziata su detto dosimetro, di una linea prestabilita nel dosimetro indica il raggiungimento dell'esposizione ad una concentrazione di 20ppmV di
25 stirene (TLV-TWA) per 8 ore, la concentrazione massima permessa (TLV-TWA), espressa in parti per milione per volume (ppmV), di esposizione allo stirene, per un lavoratore, durante un turno di lavoro di 8 ore, prima di incorrere in danni alla salute più o meno permanenti.

Questa caratteristica rende di facile rilevazione e lettura, per il lavoratore, la
30 presenza di stirene nell'aria e rende il metodo dell'invenzione semplice e diretto, senza necessari passaggi di analisi a cura del lavoratore stesso.

Il metodo dell'invenzione risulta molto versatile anche riguardo alle informazioni

ottenibili dal dosimetro dell'invenzione, ovvero, qualora si ritenesse necessario, possono essere aggiunte fasi di calcolo della concentrazione media di stirene attraverso la misura dell'area reagita del dosimetro, ottenendo così informazioni ancora più accurate, ma non indispensabili per il lavoratore in prima battuta.

- 5 Pertanto, in un aspetto preferito e vantaggioso, il metodo dell'invenzione comprende un'ulteriore fase d. di quantificare la concentrazione media cui è esposto il lavoratore in un definito intervallo di tempo attraverso la misura della percentuale di area reagita del dosimetro, e quindi la sua esposizione. Questo passaggio può essere compiuto preferibilmente tramite una applicazione dedicata in grado di
- 10 acquisire e successivamente analizzare le immagini.

Preferibilmente detto intervallo di tempo ha durata compresa tra l'1 e le 8 ore.

- Ancora preferibilmente l'ottenimento e l'analisi delle immagini avviene tramite una applicazione dedicata per smartphone, che il lavoratore può utilizzare sul suo cellulare, in grado di interfacciare il risultato del metodo dell'invenzione e produrre
- 15 un report disponibile per il lavoratore.

- Come è evidente dalla descrizione e dai successivi esempi di utilizzo, il dosimetro dell'invenzione viene impiegato nella rilevazione dello stirene, preferibilmente negli ambienti di lavoro, configurandosi come un dispositivo utile negli ambienti di lavoro per monitorare la presenza di detto composto gassoso tossico e quindi efficace nel
- 20 prevenire problematiche dei lavoratori.

Nel suo ultimo aspetto l'invenzione concerne pertanto un uso del dosimetro dell'invenzione per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene negli ambienti di lavoro, preferibilmente in cantieri navali e/o laboratori che presuppongono la lavorazione della vetroresina.

- 25 L'invenzione sarà ulteriormente descritta nella successiva parte sperimentale, che riporta esempi di preparazione ed assemblaggio del dispositivo dell'invenzione, ovvero del dosimetro colorimetrico, esempi del metodo di rilevazione che lo impiega e suo uso nella rilevazione dello stirene in ambienti lavorativi, quali i cantieri navali.

PARTE SPERIMENTALE

- 30 Esempio 1

Assemblaggio del dispositivo dell'invenzione

1.A) Preparazione di differenti supporti inorganici solidi

In Tabella 1 sono riportati i substrati investigati e le relative proprietà in termini di dimensioni dei pori, di area superficiale, la maglia delle particelle e la durezza espressa utilizzando la scala di Mohs.

Tabella 1: Tavola sinottica delle caratteristiche dei supporti inorganici utilizzati

Materiale	Formula chimica	Dimensione pori	Area superficiale	Maglia	Diametro particelle (μm)	Durezza (scala di Mohs)
Setacci molecolari	MS – zeoliti 4 Å	4 Å	Fino a 800 m ² /g	10	2000	5
Zeolite Y	(Na ₂ ,Ca,Mg) _{3.5} [Al ₇ Si ₁₇ O ₄₈] ⁻ ·32(H ₂ O)	7.4 Å	Fino a 800 m ² /g	5000	2	5
Quarzo	SiO ₂	non presenti	-	>5000	>1,5	7
Gel silice	(SiO ₂) _n	30 Å	750 m ² /g	70-230	210-63	7
Biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio	MgSiO ₃	60 Å	300 m ² /g	30-60	595-250	5-6
Caolinite	Al ₂ (OH) ₄ Si ₂ O ₅	20 Å	100 m ² /g	<12000	1,6	2-2,5
Montmorillonite	(Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·n(H ₂ O)	20 Å	60-300 m ² /g	<12000	1,4	1-2
Allumina	Al ₂ O ₃	30 Å	300 m ² /g	70-230	210-63	circa 9

5

Dato che quantità di materiale assorbibile in superficie e reattività del KMnO₄ potrebbero dipendere dalla dimensione delle particelle del supporto solido utilizzato e data l'importanza della granulometria ai fini della velocità dell'assorbimento di sostanze volatili su supporti solidi, si è resa necessaria una molitura con un mulino a sfere Fritsch modello Mini-mill Pulverisette 23 con sfere in ZrO₂ da 15 mm per ottenere particelle dei vari supporti solidi, successivamente testati, con dimensioni paragonabili. Il mulino sfrutta l'azione meccanica di una sfera posta in agitazione ad una frequenza di 15-50 Hz. La ditta costruttrice garantisce per le particelle un diametro medio di circa 5 μm dopo una macinazione di 2 minuti. Pertanto, ai fini di ottenere un diametro particellare micrometrico, sono state macinate tre aliquote di 3 g di ogni supporto inorganico testato per 30 minuti e 50 Hz di oscillazione, utilizzando una sfera in ossido di zirconio da 15 mm di diametro.

10

15

Le dimensioni finali delle particelle dopo la molitura sono state determinate utilizzando un'analisi della diffusione dinamica della luce (DLS) (Tabella 2) tramite lo strumento Light scattering Particle Size Analyzer 90 plus Brookhaven Instruments Corporation alle seguenti condizioni. Una cuvetta da 1 mL è stata collocata nello strumento e la diffusione dinamica della luce è stata analizzata tramite un fascio

20

laser a $\lambda = 650$ nm. Il diametro riportato per ogni substrato è la media di tre misure replicate per ognuno dei 3 batch di macinazione ($n=9$). La caolinite, il silicato di alluminio e la montmorillonite non sono stati macinati dato che la granulometria iniziale era comparabile a quella degli altri campioni macinati.

- 5 Tabella 2: Diametro medio dei substrati dopo il processo di molitura ottenuto tramite analisi di diffusione dinamica della luce.

Substrato	Diametro medio (nm)
Setacci molecolari	1010 $\pm$ 20
Zeolite Y	630 $\pm$ 20
Quarzo	1080 $\pm$ 90
Gel di silice	990 $\pm$ 150
Biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio	620 $\pm$ 130
Silicato di alluminio	1230 $\pm$ 120
Caolinite	1630 $\pm$ 60
Montmorillonite	1500 $\pm$ 170
Allumina	550 $\pm$ 140

Le dimensioni iniziali dei differenti supporti inorganici sono state messe a confronto con quelle ottenute tramite il processo di molitura e mostrate in Figura 4.

- 10 Come è possibile osservare, la macinazione ha permesso di ottenere dimensioni di circa 1 μm delle particelle, a fronte di una elevata diversità delle granulometrie iniziali.

1.B) Caricamento tramite assorbimento di permanganato di potassio sui differenti supporti inorganici solidi

- 15 Un pallone è stato riempito con 25 mL di KMnO_4 ((purezza 99 %) Sigma-Aldrich (Merck)) 0,1 M in acqua deionizzata e sono stati aggiunti 4 g di caolinite (Sigma-Aldrich (Merck)), come supporto inorganico, sotto agitazione magnetica (150 rpm). La dispersione è stata riscaldata fino alla temperatura di ebollizione dell'acqua (circa

100°C) per due ore. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente (20 ± 1 °C) per 2 ore la dispersione è stata filtrata su filtro di vetro sinterizzato (Millipore, diametro 47 mm) ed essiccata per cinque ore sottovuoto (< 0.003 mbar, corrispondenti a 0.00296 atm) all'interno di un pallone color ambra. Una polvere viola ha confermato
5 il corretto caricamento del permanganato sul supporto inorganico (Figura 5). La tonalità del viola dipende dal supporto inorganico prescelto.

1.C) Determinazione della quantità di permanganato di potassio assorbita/caricata sui differenti supporti inorganici

Per determinare la quantità di permanganato adsorbita/caricata su ciascun supporto
10 inorganico testato, si è effettuata una retrotitolazione permanganometrica.

Specificatamente, per determinare la quantità di permanganato adsorbita in ciascuna preparazione, una quantità pesata (2 mg) di supporto inorganico solido, ovvero caolinite, caricata di permanganato, è stata sospesa in un volume noto 10 mL di soluzione acquosa di ossalato di sodio (0,01 M) ((purezza 99.5 %) Sigma-
15 Aldrich (Merck)).

Dopo 1 ora di agitazione a temperatura ambiente, l'eccesso di ossalato è stato retrotitolato con una soluzione di permanganato a titolo noto, ossia 0,004 M.

La Figura 6 riporta le massime percentuali in peso di KMnO_4 che è possibile caricare per ogni supporto inorganico nelle condizioni operative descritte. È evidente che, in
20 condizioni di pari diffusività dello stirene nel supporto inorganico, ad una maggiore quantità di reattivo corrisponde una dimensione minore del dosimetro necessaria per evidenziare il raggiungimento della soglia di esposizione massima permessa. Il titolo riportato per ogni supporto inorganico rappresenta la media di tre differenti batch (tre moliture), su ognuno dei quali sono state effettuate tre misure replicate
25 (n=9).

1.D) Assemblaggio del dosimetro dell'invenzione sottoforma di multistrato

Una quantità di 0.25 g di supporto inorganico con adsorbito/caricato permanganato di potassio 1.5 % in peso è stata compattata applicando una pressione di circa 175 bar, corrispondenti a 172.712 atm, fino ad ottenere una pasticca omogenea con
30 caratteristiche meccaniche tali da poter essere maneggiata con facilità, di circa 2.5 cm di diametro e 1 mm di spessore, tramite una pressa per pellet IR.

La pressione di 175 bar, corrispondenti a 172.712 atm, è stata scelta come la più

adatta per produrre pellet omogenei e meccanicamente robusti da polvere di caolinite.

Tale pasticca è stata inserita/incapsulata tra due lastre di vetro della stessa forma e dimensione (Figure 1 e 2), in modo da lasciare esposta allo stirene soltanto la
5 superficie laterale del cilindro (spessore della pasticca). Questa geometria è stata scelta per ottenere una diffusione radiale dell'analita all'interno del dosimetro.

La pasticca finale, ovvero il dosimetro dell'invenzione, aveva un diametro di 2.5 cm e uno spessore di 1 mm.

10 Il dosimetro dell'invenzione si presentava pertanto come un dispositivo circolare di dimensioni e peso (< 3g) estremamente ridotti, facilmente indossabile e quindi utilizzabile anche monouso.

È stata infine inserito un cerchio marcatore rosso per indicare il limite di esposizione massima allo stirene (ovvero 20 ppmV per otto ore lavorative), oltre il quale il lavoratore deve allontanarsi dall'ambiente di lavoro. Il superamento del suddetto
15 cerchio marcatore da parte del fronte di reazione indica il superamento della esposizione massima consentita sulle 8 ore lavorative.

Esempio 2

Taratura del dosimetro dell'invenzione

Una volta assemblati, i dosimetri sono stati tarati mediante esposizione a vapori di
20 stirene con concentrazione di 20 ppmV (che corrispondono al valore TLV-TWA per lo stirene che va individuato e segnalato al lavoratore).

L'atmosfera usata nell'analisi è stata generata aggiungendo 5 µL di stirene puro in un pallone da 54 L e attendendo la completa evaporazione a temperatura ambiente. Le dimensioni della pasticca, ovvero 2.5 cm di diametro per 1 mm di spessore, e la
25 quantità di permanganato adsorbita (1.5 % in peso), hanno comportato l'uso in un pallone di elevate dimensioni per mantenere valida l'assunzione di concentrazione di stirene costante nel tempo.

In questo modo, infatti, la quantità di stirene presente nel pallone era in grande eccesso rispetto a quello consumato dal permanganato, per cui era possibile con
30 buona approssimazione considerare costante la concentrazione di 20 ppmV durante gli esperimenti.

La reazione eterogenea all'interfaccia tra superficie solida del dosimetro poroso e

molecole di stirene gassoso produce MnO_2 , mentre lo stirene viene ossidato. L'avanzamento della reazione è evidenziato dal progressivo aumento della superficie della corona circolare concentrica sul dosimetro colorata di colore avana, e dalla diminuzione della superficie del cerchio centrale che conserva il colore violaceo originario (Figura 3).

La taratura è stata eseguita registrando un'immagine del dosimetro ogni 30 minuti con uno scanner (ESPON WF-2540), valutando per ciascuna immagine la percentuale di area reagita per mezzo del software Photoshop (selezionando l'area con uno degli appositi strumenti di selezione e ottenendone la misurazione), e graficando i valori ottenuti in funzione del tempo.

La Figura 7 mostra la curva di taratura del dosimetro a base di caolinite, in cui ogni punto rappresenta la media di 3 differenti misure effettuate su dosimetri analizzati durante le 8 ore di esposizione allo stirene.

Esempio 3

Rilevazione e/o monitoraggio colorimetrica/o di stirene in cantieri navali tramite il dosimetro dell'invenzione comparato ad un campionatore passivo dell'arte nota

Il dosimetro dell'invenzione, assemblato secondo l'Esempio 1 e tarato secondo l'Esempio 2, è stato utilizzato con successo in un cantiere navale confrontandolo con il metodo di riferimento rappresentato da un campionatore passivo analizzato mediante termodesorbimento ed analisi gas cromatografica accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) (gas cromatografo - 7890B Agilent Technologies, USA – spettrometro di massa - 7010B Agilent Technologies, USA).

Specificatamente, alcune coppie di dosimetri e campionatori passivi sono state indossate da operatori addetti alla lavorazione della vetroresina in prossimità del cavo orale (zona di respirazione) per le 8 ore del turno lavorativo, mentre altre sono state dislocate per lo stesso tempo in varie zone di un cantiere navale a distanza diversa dagli effettivi luoghi di produzione in modo da esporre i dispositivi a concentrazioni diverse di stirene.

Il campionamento passivo per l'analisi chimica di riferimento è stato effettuato utilizzando un campionatore passivo in acciaio inossidabile (diametro esterno 6,4 mm, interno 5 mm e lunghezza 89 mm) riempito con 250 mg di Tenax GR (composizione 70% di 2,6-difenilossido e 30% grafite prodotto da Markes

International, UK) con maglie da 60 a 80.

Una delle estremità è stata sigillata con un tappo di acciaio a tenuta di gas, mentre l'altra è stata chiusa con un tappo di tipo diff-lock, che permette la diffusione.

Prima del campionamento, il campionatore passivo è stato condizionato a 250°C
5 per 15 minuti sotto flusso di elio di 70 mL/min. Durante il turno di otto ore, il campionatore è stato tenuto dall'operatore in prossimità del cavo orale (zona di respirazione).

Il contenuto del campionatore passivo è stato quindi desorbito mediante un termodesorbitore (TB-100 Markes International, UK) in modalità splitless
10 riscaldando a 250 °C per 8 min sotto un flusso di elio 35 mL/min.

Durante questa prima fase gli analiti desorbiti dal tubo SPE sono stati crio-focalizzati a 5 °C su una trappola composta da 70 mg di carbonio grafitato (Markes International, UK).

Dopo aver riscaldato la trappola a 300 °C, il contenuto è stato introdotto in un
15 sistema gascromatografo (7890B Agilent Technologies, USA) - spettrometro di massa (7010B Agilent Technologies, USA) (GC-MS).

Per l'iniezione cromatografica è stata utilizzata una suddivisione 1 a 5 del flusso, inviando quindi in colonna solo il 20% del contenuto della trappola. Per la separazione cromatografica è stata utilizzata una colonna DB5-ms (lunghezza 60
20 m, diametro interno 0,25 mm, spessore fase stazionaria 1 µm) con il 5% di fenil metilpolisilossano (Agilent Technologies, USA), un flusso costante di 0,8 mL/min e la seguente rampa di temperatura: temperatura iniziale 30° C, rampa da 4°C/min fino a raggiungere 130 °C.

Questa temperatura è stata mantenuta per 3 minuti e poi è stata applicata
25 un'ulteriore rampa di 10°C/min fino a raggiungere i 220°C.

Questa temperatura finale è stata mantenuta per 1 minuto.

Lo spettrometro di massa (MS) ha acquisito masse in un intervallo di rapporti massa su carica (m/z) compreso tra 35 e 500. Le temperature della linea di trasferimento, della sorgente e del quadrupolo erano rispettivamente pari a 260, 250 e 150 °C.

30 La quantità di composto organico volatile, ovvero di stirene, nel campione è stata calcolata utilizzando una delle definizioni della prima legge di Fick (equazione 1):

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m(\mu\text{g})}{U * t(\text{min})} * 10^6 \quad (1)$$

dove U è la velocità di assorbimento, un parametro correlato all'adsorbimento dell'analita e dipendente dalla temperatura e dalla fase stazionaria;

m è la quantità di analita adsorbito; e t è il tempo di esposizione del campionatore passivo.

- 5 La quantità di analita m adsorbito è stata calcolata dal gascromatogramma confrontando il suo segnale con quello relativo ad una miscela standard di riferimento di 100 $\mu\text{g/mL}$ stirene:toluene.

Un'aliquota della miscela standard di riferimento (1 μL) è stata vaporizzata in un campionatore passivo con 100 mL di aria secca ed un flusso di 50 mL/min,
10 introducendo quindi 100 ng di stirene e toluene nella fase adsorbente. La procedura è stata ripetuta tre volte per una maggiore affidabilità del dato e la valutazione dell'incertezza di misura.

In parallelo, è stata calcolata la percentuale di area reagita nei dosimetri dopo 8 ore di esposizione secondo la procedura precedentemente descritta in Esempio 2,
15 acquisendo le immagini con uno scanner (ESPON WF-2540) e analizzandole con il software Photoshop.

La quantità di stirene ottenuta attraverso il tubo di campionamento passivo è stata confrontata con la percentuale di area reagita del dosimetro ottenendo un'ottima correlazione tra i valori ($R^2=0,98$, Figura 8), il che conferma l'affidabilità del
20 dispositivo e la possibilità di utilizzarlo per rilevare esposizioni allo stirene superiori al valore limite permesso (TLV-TWA).

L'analisi chimica con campionamento passivo ed analisi gas cromatografica-spettrometria di massa ha identificato lo stirene come uno dei principali composti organici volatili presenti nel cantiere, assieme a toluene, acetone e xilene,
25 concentrazioni addirittura superiori a quella dello stirene. Per valutare l'effetto di tali composti sulla risposta, un dosimetro è stato esposto a 20 ppmV di toluene e xilene, e 160 ppmV di acetone in un pallone da 54 L per 8 ore. Nessuna variazione di colorazione è stata registrata, confermando la selettività del dosimetro per lo stirene nelle condizioni operative testate.

RIVENDICAZIONI

1. Un dosimetro colorimetrico a multistrato per la rilevazione di stirene, comprendente:
- un primo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice;
 - un secondo strato consistente in una miscela di:
 - permanganato di potassio (KMnO_4) in una quantità compresa tra 0.5 e 3% in peso rispetto al totale della miscela; e
 - almeno un supporto inorganico solido scelto dal gruppo consistente in gel di silice, quarzo, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, silicato di alluminio, zeolite Y, montmorillonite, e loro miscele, in una quantità compresa in un intervallo da 0.15 a 0.45 g; e
 - un terzo strato fatto di un materiale trasparente rigido scelto dal gruppo consistente in vetro al piombo, vetro borosilicato, vetro di quarzo, vetro di silice;
- in cui l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro particellare D90, misurato tramite diffusione dinamica della luce (DLS), nell'intervallo da 0.5 a 1.5 μm , in cui detto dosimetro ha un profilo sostanzialmente circolare e in cui detto secondo strato è interposto tra detto primo strato e detto terzo strato.
2. Il dosimetro secondo la rivendicazione 1, in cui il permanganato di potassio (KMnO_4) è in una quantità compresa tra 1 e 2.5 %, preferibilmente è 1.5% in peso rispetto al totale della miscela.
3. Il dosimetro secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui l'almeno un supporto inorganico solido scelto dal gruppo consistente in gel di silice, biossido di silicio in miscela con ossido di magnesio, allumina, caolinite, silicato di alluminio, zeolite Y, montmorillonite, e loro miscele, è in una quantità compresa in un intervallo da 0.2 a 0.3 g, preferibilmente è in una quantità di 0.25 g.
4. Il dosimetro secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui l'almeno un supporto inorganico solido ha un diametro particellare medio (D90) nell'intervallo da 0.9 a 1.1 μm , preferibilmente è di 1 μm , misurato tramite diffusione dinamica della

luce (DLS).

5. Il dosimetro secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui detto dosimetro comprende, preferibilmente consiste in:

- 5 - un primo strato fatto di vetro di silice;
- un secondo strato consistente in una miscela di:
 - permanganato di potassio in una quantità di 1.5 % in peso rispetto al totale della miscela; e
 - un supporto inorganico solido fatto di caolinite in una quantità di 0.25 g; e
- 10 - un terzo strato fatto di vetro di silice.

6. Il dosimetro secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, in cui detto dosimetro è un disco, avente un diametro compreso in un intervallo da 1 a 3 cm, preferibilmente di 2,5 cm e uno spessore compreso in un intervallo da 0.5 a 1.5 mm, preferibilmente di 1 mm, misurati con calibro digitale.

7. Il dosimetro secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, in cui detto dosimetro è un dispositivo monouso, preferibilmente portatile.

8. Metodo per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene, comprendente le fasi di:

- a. fornire un dosimetro secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7;
- b. esporre il dosimetro della fase a. all'aria dell'ambiente circostante;
- c. osservare l'assorbimento dello stirene presente nell'aria dell'ambiente circostante nella miscela del dosimetro esposto all'aria nella fase b., tramite la variazione radiale di colorazione di detto dosimetro;

in cui l'assorbimento radiale dello stirene viene evidenziato dalla variazione di colorazione del dosimetro in una corona circolare concentrica che parte dal bordo esterno di detto dosimetro;

e in cui il raggiungimento da parte di detta corona della circonferenza evidenziata su detto dosimetro indica il raggiungimento dell'esposizione ad una concentrazione di 20ppmV di stirene per 8 ore, misurata tramite assorbimento dello stirene su un

campionatore passivo, termodesorbimento ed analisi gas cromatografica accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).

9. Il metodo secondo la rivendicazione 8, ulteriormente comprendente una fase d. di quantificare l'esposizione del lavoratore in un definito intervallo di tempo, attraverso la misura della percentuale di area reagita del dosimetro, tramite una
5 applicazione per smartphone, in grado di interfacciare il risultato del metodo e produrre un report.

10. Uso del dosimetro secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7, per la rilevazione e/o il monitoraggio dello stirene negli ambienti di lavoro, preferibilmente
10 in cantieri navali e/o laboratori che presuppongono la lavorazione della vetroresina.

15

20

25

30

1/3



Figura 1

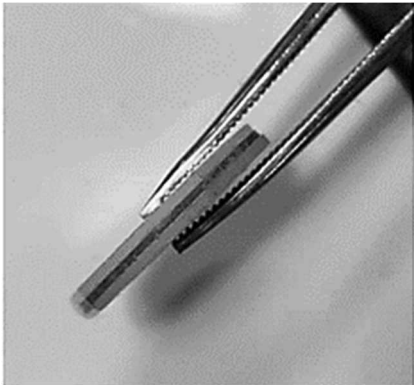


Figura 2

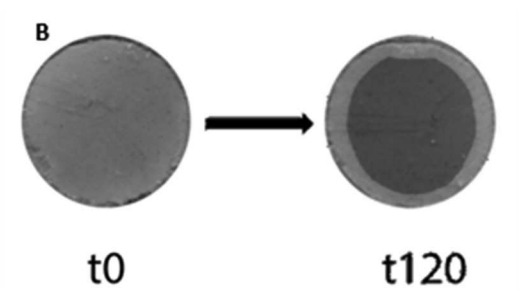


Figura 3

2/3

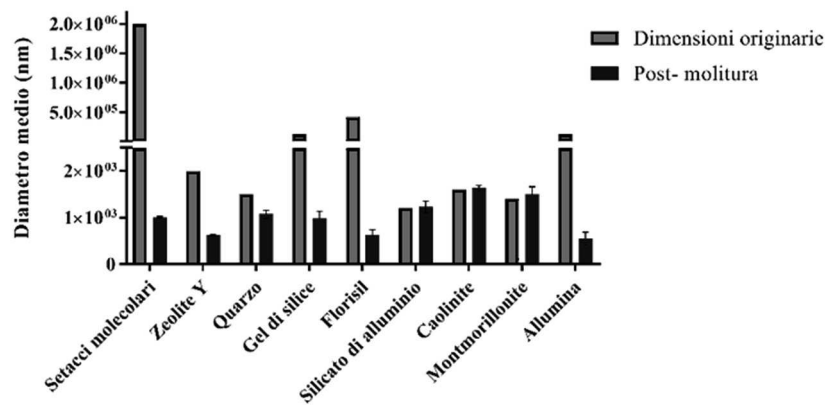
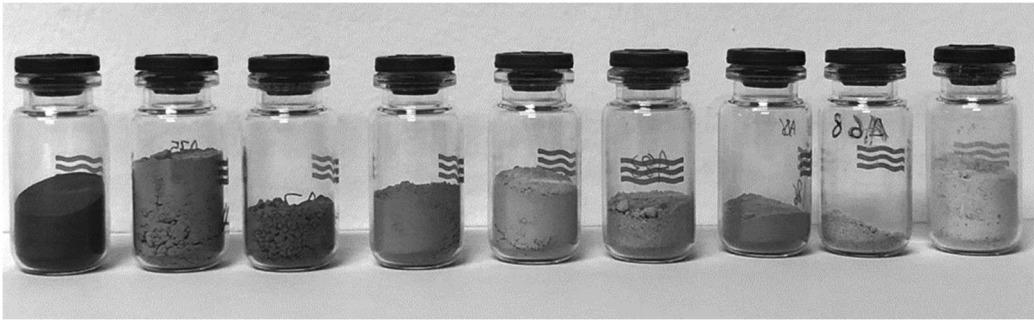


Figura 4



5

Figura 5

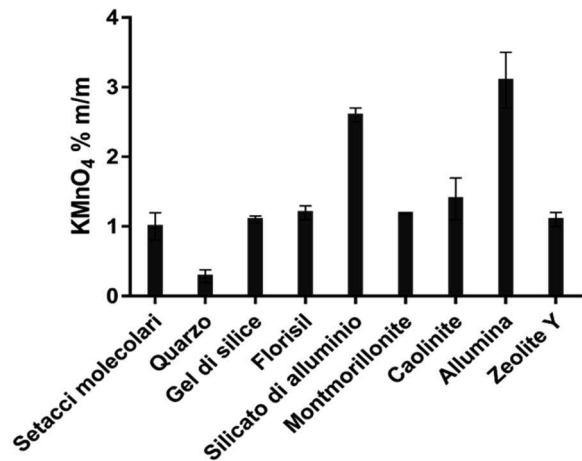


Figura 6

3/3

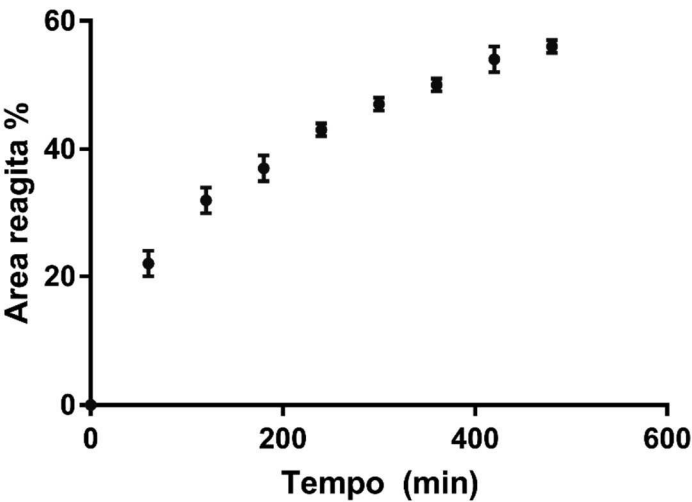


Figura 7

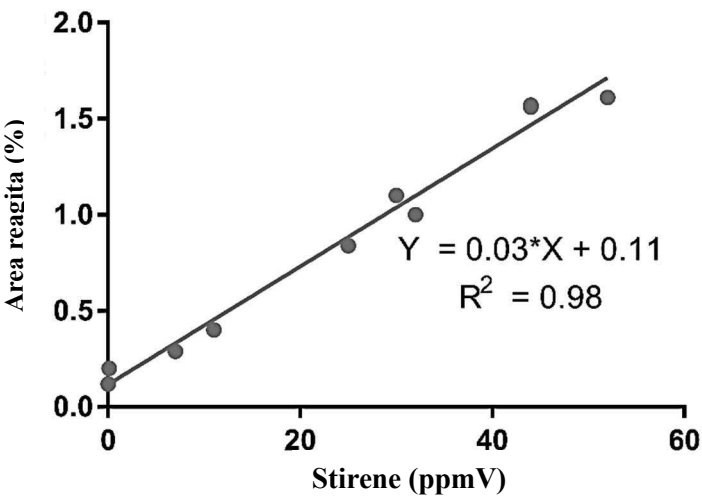


Figura 8