

VALUTAZIONE DEL RISCHIO CHIMICO NEL SETTORE DELLA PRODUZIONE DI ARTICOLI IN POLIURETANO PER CALZATURE

A. Carella*, C. Kunkar**, G. Papa*

* INAIL - Direzione Regionale Marche - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

** INAIL - Direzione Generale - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione

RIASSUNTO

Sono state monitorate 3 aziende esercenti la produzione di soles (fondi) in poliuretano tutte dislocate nel distretto calzaturiero marchigiano. Lo scopo fu quello di determinare oltre la presenza di quattro tipi di isocianati: il 4,4'-MDI, il 2,6-TDI, il 2,4-TDI e l'1,6-HDI, utilizzati nella fase di polimerizzazione, anche la concentrazione di alcuni SOV e del tetracloroetilene, utilizzati rispettivamente nelle fasi di verniciatura e lavaggio dei fondi.

Lo studio condotto ha evidenziato, relativamente agli isocianati, una esposizione dei vari operatori estremamente contenuta. Appare invece non trascurabile l'inquinamento dovuto al tetracloroetilene non solo per ciò che riguarda la fase di lavaggio dei fondi, dove questa sostanza viene utilizzata in modo diretto, ma anche relativamente all'inquinamento dovuto alla sua dispersione ambientale presso altri reparti produttivi.

SUMMARY

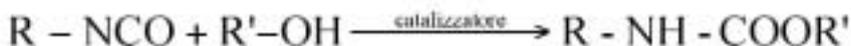
The study describes the chemicals risk assessment performed at three factories, localized into Marche Region and producing polyurethane soles. The purpose was to determine the airborne isocyanates presence that are used in polymerization phase. Moreover was also determined the presence of airborne perchloroethylene during the cleaning soles phases and organic volatile solvents during the soles work painting.

The results show that the 4,4 methylen-bis (phenylisocyanate) (MDI) environmental concentrations were very low, never higher than 0.001 mg/m³. On the other hand the risk due to the airborne perchloroethylene levels resulted significant, despite all measures didn't exceed the TLV - TWA.

1. INTRODUZIONE

La Regione Marche è caratterizzata da una rilevante presenza di aziende produttrici di calzature e, di conseguenza, anche di aziende produttrici dei relativi componenti come le soles o fondi. In questi ultimi tempi è assai diffusa sul mercato la richiesta di calzature con fondi in materiale plastico come il poliuretano, le quali vengono apprezzate per il loro comfort e per il loro prezzo relativamente contenuto. Pertanto il numero di aziende che producono fondi in poliuretano (PU) è significativo per la Regione Marche. Da ciò è scaturito l'interesse di monitorare la presenza di tutte quelle sostanze significative dal punto di vista tossicologico. Sono state monitorate tre aziende di medie dimensioni che sono cioè rappresentative di quelle presenti, su larga scala, a livello regionale.

Per ciò che concerne la natura degli inquinanti monitorati si possono rilevare gli isocianati che sono, insieme ai polioli, i composti di partenza per la reazione di poliaddizione a poliuretano. La reazione può essere genericamente così schematizzata:



Nella produzione di articoli in poliuretano vengono utilizzati, generalmente, isocianati in forma di prepolimeri che hanno comunque dei gruppi -NCO liberi. Questi gruppi funzionali (-NCO) reagiscono con i gruppi idrossilici dei polioli dando vita al prodotto poliuretano. La reazione avviene a ciclo chiuso all'interno di stampi di alluminio tramite i quali si impartisce al manufatto la forma desiderata. Generalmente nella produzione di articoli in poliuretano vengono utilizzati vari tipi di prepolimeri isocianici derivanti principalmente da quattro tipi di monomeri quali il 4,4'-MDI, il 2,6-TDI, il 2,4-TDI e il 1,6-HDI. In particolare il 4,4'-metilene-bis(fenil-isocianato) (MDI) è attualmente il composto più utilizzato nell'ambito della produzione di articoli in poliuretano. Nell'ambito della produzione di fondi in poliuretano l'utilizzazione di sostanze pericolose non si limita ai reagenti di polimerizzazione ma si estende anche alle fasi di lavaggio dei fondi, che viene effettuata mediante tetracloroetilene. Altra fase lavorativa meritevole di attenzione è quella relativa alla verniciatura che serve a dare una colorazione alla suola, diversificata in base alle specifiche richieste del mercato. Pertanto il monitoraggio ambientale è stato condotto includendo, oltre il tetracloroetilene, anche alcuni SOV tipici della fase di verniciatura.

2. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO

La produzione dei fondi in poliuretano per calzature avviene attraverso il ciclo produttivo descritto qui di seguito.

2.1 Formulazione materie prime

Questa fase prevede la preparazione delle miscele del prepolimero isocianico e della resina di poliolo. Le caratteristiche meccaniche del poliuretano che si ottiene dalla reazione di poliaddizione tra il prepolimero isocianico e il poliolo dipendono dalla composizione della miscela di partenza e dai vari additivi che vengono aggiunti.

2.2 Stampaggio fondi in poliuretano

Le materie prime vengono trasferite in serbatoi di stoccaggio adiacenti alle macchine di stampaggio che sono dette comunemente "giostre". Le macchine per lo stampaggio prelevano i due reagenti separatamente, secondo rapporti stechiometrici, convogliandoli alla testa di colatura dove vengono miscelati e colati all'interno degli stampi i quali sono mantenuti ad una temperatura di circa 40-60°C. Gli stampi sono costituiti da due semigusci in alluminio posti sul piano ruotante della giostra di stampaggio. Dopo la colata gli stampi si chiudono ermeticamente facendo avvenire la reazione di poliaddizione tra i gruppi idrossilici (poliolo) con quelli dell'i-

socianato, reazione che richiede un tempo medio di circa 3-5 minuti (questo tempo dipende dalle dimensioni della giostra, dal numero di stampi presenti, dalle dimensioni e forme della suola da produrre ecc.). Durante questo tempo lo stampo viene trasportato lungo tutta la giostra e dopo $\frac{3}{4}$ di giro il semiguscio superiore dello stampo viene aperto automaticamente e la suola viene estratta o manualmente o mediante robots. Prima di ogni colata lo stampo viene spruzzato automaticamente con agenti distaccanti, come oli siliconici, al fine di facilitare l'estrazione della suola.

2.3 Rifilatura delle suole

Il semilavorato estratto dagli stampi presenta generalmente delle bave di colatura che vengono rimosse tramite macchine semiautomatiche (rifilatrici).

2.4 Lavaggio suole

Le suole necessitano di una fase di sgrassaggio al fine di eliminare i residui siliconici dalla superficie per permettere la buona riuscita della successiva fase di verniciatura. Per tale processo, detto di "lavaggio", vengono utilizzate macchine a circuito chiuso in cui le suole vengono caricate mediante delle ceste all'interno delle lavatrici e trattate con del tetracloroetilene, dopo una serie di lavaggi le suole vengono asciugate e scaricate.

2.5 Verniciatura suole

La colorazione delle suole viene ottenuta mediante impianti di verniciatura a spruzzo su macchine automatiche. Questo processo prevede una fase di caricamento delle suole (l'operatore inserisce le suole su ganci in movimento che ne permettono il trasporto), la verniciatura (le suole vengono trasportate automaticamente all'interno di cabine di verniciatura) e l'asciugatura (dopo la verniciatura le suole passano attraverso un tunnel riscaldato al fine di far evaporare i solventi).

2.6 Imballaggio/stoccaggio

Il prodotto finito che proviene dalle linee di verniciatura viene inscatolato in box di cartone ed avviato allo stoccaggio in magazzino per la successiva spedizione.

3. MATERIALI E METODI

L'indagine in questione ha riguardato la ricerca e la determinazione dell'esposizione inalatoria a vari solventi organici (toluene, xilene...ecc.) e agli isocianati (4,4'-MDI; 2,6-TDI; 2,4-TDI e 1,6-HDI) durante le varie fasi operative, quali lo stampaggio, il lavaggio e la verniciatura.

Sono stati condotti campionamenti personali utilizzando il seguente sistema di captazione:

- per il campionamento dei solventi organici volatili sono state utilizzate fiale di carbone attivo della SKC (SK226-01) operando ad un flusso di aspirazione di 50 mL/min (pompe SKC LowFlow);

- per la raccolta degli isocianati sono state utilizzate membrane chimicamente attivate [1-(2-pyridyl)piperazine] della SKC con pompe AIRCHEK 2000 ad un flusso di 1 L/min.

Le indagini analitiche sono state condotte presso il Laboratorio di Igiene Industriale della CONTARP Centrale di Roma. Per la ricerca dei vari solventi organici è stata utilizzata una analisi in GC-FID (NIOSH 1501) previo desorbimento chimico con CS₂, mentre la ricerca degli isocianati è stata condotta mediante analisi in HPLC con rilevatore UV (metodiche OSHA 42 e OSHA 47).

4. RISULTATI

Al fine della valutazione del rischio di esposizione inalatoria ai vari agenti chimici sono stati condotti dei campionamenti personali per le seguenti mansioni:

- addetto al processo di lavaggio a secco delle suole in poliuretano con tetracloroetilene;
- addetto allo stampaggio dei fondi in poliuretano;
- addetto all'impianto di verniciatura automatizzata.

Per l'addetto al lavaggio a secco sono stati condotti campionamenti personali per la ricerca, in particolare, del tetracloroetilene in quanto è il solvente impiegato per la fase di lavaggio. I valori medi ottenuti presso le varie aziende mostrano, come riportato nella tabella 1 e nella figura 1, valori espositivi inferiori al TLV-TWA consigliato dall'ACGIH che è pari a 170 mg/m³ (ACGIH-2006). Tuttavia i valori accertati risultano avere un indice di rischio IR (ovvero il rapporto tra la concentrazione rilevata e il TLV-TWA) compreso tra i 0,3 e i 0,7.

Tabella 1: **Concentrazioni medie di tetracloroetilene rilevate per gli addetti al lavaggio delle suole**

Sostanza	Azienda A	Azienda B	Azienda C	TLV-TWA (ACGIH 2006)
tetracloroetilene	46,3 mg/m ³	62,9 mg/m ³	110,9 mg/m ³	170 mg/m ³

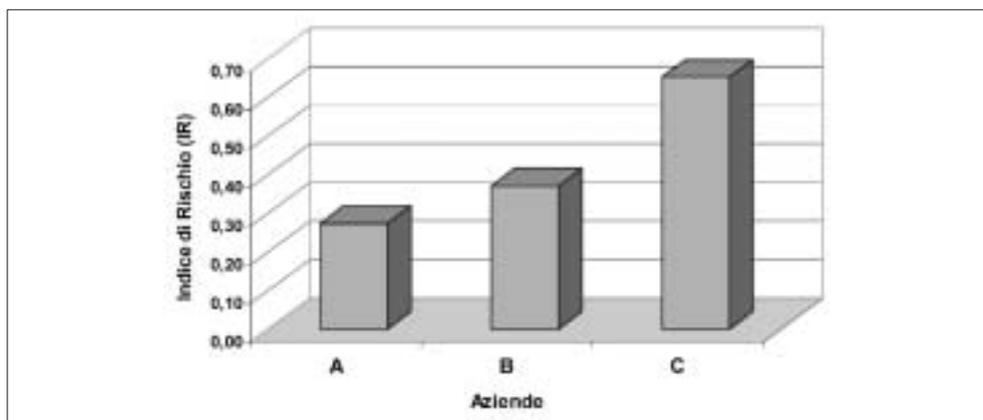


Figura 1: **Indice di Rischio (IR)** dell'esposizione al tetracloroetilene per gli addetti al lavaggio delle suole

Per l'addetto allo stampaggio sono stati ricercati sia gli isocianati volatili (in particolare il 4,4'-MDI, il 2,6-TDI, il 2,4-TDI e il 1,6-HDI) che vari solventi organici volatili che vengono utilizzati nella preparazioni delle miscele. In merito ai vari isocianati, come riportato nella figura 2, sono state rilevate quantità estremamente contenute del solo 4,4'-MDI: nelle varie aziende monitorate sono stati rilevati valori medi compresi tra 0,15-1,13 mg/m³ (TLV-TWA consigliato dall'ACGIH per il 4,4'-MDI è pari a 51 mg/m³). Questa situazione sta ad indicare come l'impiego di prepolimeri isocianici, caratterizzati da una bassa volatilità, comporta una forte riduzione dell'inquinamento di queste sostanze.

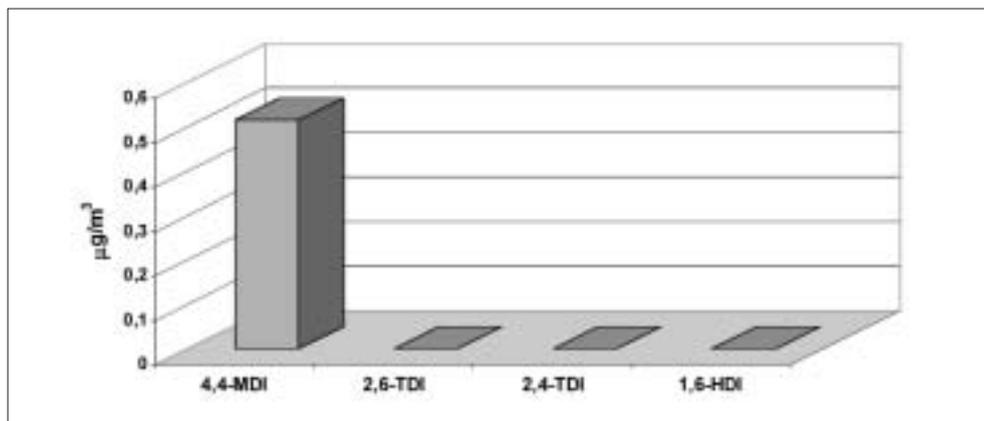


Figura 2: Concentrazioni medie dei vari isocianati rilevati nelle varie aziende

Per gli addetti allo stampaggio l'esposizione ai vari solventi organici, valori riportati nella tabella 2, risulta abbastanza contenuta: ciò sta a testimoniare come l'automatizzazione del processo di stampaggio implica una bassa dispersione ambientale dei vapori organici. Tuttavia dal monitoraggio condotto emerge una presenza non del tutto trascurabile del tetracloroetilene: inquinamento che sembra però essere riconducibile non tanto alla fase di stampaggio vera e propria, dove questa sostanza non viene utilizzata, ma bensì dalle operazioni di lavaggio precedentemente viste. Infatti durante le lavorazioni di carico/scarico della macchina di lavaggio si possono verificare dispersioni nell'ambiente circostante del tetracloroetilene che tende poi ad interessare anche le zone lavorative limitrofe, come il reparto di stampaggio.

Tabella 2: Concentrazioni di solventi organici rilevati agli addetti allo stampaggio

Analita	Concentrazione Media (mg/m ³)	Deviazione Standard	TLV-TWA (mg/m ³)
Cicloesano	< 0,1	<0,01	344
1,2 -dicloropropano	0,2	0,07	347
Toluene	3,2	1,59	188
Tetracloroetilene	38,9	12,78	170
Etilbenzene	< 0,1	< 0,01	434
p,m-xilene	< 0,1	<0,01	434
o-xilene	nr	-	434
1,3,5-trimetilbenzene	< 0,1	0,03	123
1,2,4-trimetilbenzene	0,1	0,07	123
Acetato di butile	0,16	<0,01	713

nr - non rilevato

Per l'addetto all'impianto di verniciatura dei fondi sono stati rilevati i vapori organici riconducibili principalmente ai vari solventi impiegati direttamente nel prodotto verniciante stesso (acetone, MEK, toluene...ecc.), anche se a livelli estremamente contenuti.

Dall'indagine condotta si è registrato un inquinamento da tetracloroetilene (valori medi compresi tra 11,8 e 48,4 mg/m³) che sembra essere riconducibile sia alle dispersioni ambientali provenienti dalla postazione di lavaggio sia alla diffusione del tetracloroetilene dalle suole stesse che possono contenere ancora dei residui di questo inquinante a seguito di una non completa fase di asciugatura.

Tabella 3: **Concentrazioni di solventi organici rilevati agli addetti all'impianto di verniciatura**

Analita	Concentrazione Media (mg/m ³)	Deviazione Standard	TLV-TWA (mg/m ³)
Cicloesano	0,4	0,35	344
1,2 -dicloropropano	0,1	0,18	347
Toluene	4,2	3,68	188
Tetracloroetilene	30,0	18,40	170
Etilbenzene	< 0,1	0,02	434
p,m-xilene	1,0	1,28	434
o-xilene	nr	-	434
1,3,5-trimetilbenzene	nr	-	123
1,2,4-trimetilbenzene	nr	-	123
Acetone	13,1	-	1188
Acetato di Butile	1,2	-	713
MetilEtilChetone	1,2	-	590

nr - non rilevato

5. CONCLUSIONI

Lo studio condotto presso alcune aziende che effettuano la produzione di suole in poliuretano nella Regione Marche al fine di valutare il rischio di esposizione inalatoria a vari agenti chimici ha mostrato un inquinamento da isocianati estremamente contenuto (si è rilevata solo una presenza del 4,4'-MDI a valori inferiori al 2% del TLV-TWA). Una simile situazione sembra essere riconducibile alla significativa automatizzazione del processo di stampaggio, all'esistenza di impianti di aspirazione localizzati nelle varie zone di emissione e dall'utilizzo, attualmente particolarmente diffuso, di prepolimeri isocianici che presentano bassa volatilità.

Per quanto riguarda la ricerca dei vari solventi organici nelle aziende da noi studiate risulta una presenza abbastanza significativa del tetracloroetilene, in particolare per l'addetto al lavaggio a secco ma da non sottovalutare anche la presenza di tale inquinante negli altri reparti indagati. Si ricorda come il tetracloroetilene, che presenta effetti neurotossici ampiamente confermati da studi epidemiologici condotti anche a livello occupazionale [WHO, 2006], viene classificato dall'Agenzia di Ricerca sul Cancro di Lione nel gruppo 2A, ovvero come "probabile cancerogeno umano" (*probably carcinogenic human*) [IARC, 1995], e che la stessa Comunità Europea ha previsto la sua classificazione come R40 - *sospetto cancerogeno umano*.

Vista sia la tossicità del tetracloroetilene che i valori espositivi rilevati in questa campagna di monitoraggio, si ravvede la necessità di interventi mirati al fine di una significativa riduzione dell'esposizione a questo solvente. Su tale aspetto si segnala come in diverse aziende del settore si sta procedendo ad una sostituzione di questo solvente organo-alogenato con altri sol-

venti di lavaggio, anche a base acquosa, che permettono di eliminare questa potenziale fonte di pericolo.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la collaborazione i SPSAL -Servizio di Prevenzione e Sicurezza negli Ambienti di Lavoro dell'Azienda Sanitaria Regionale delle Marche- Zone Territoriali n.11 di Fermo e n.13 di Ascoli Piceno.

BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicology profile for Tetrachloroethylene (1997).

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices-2006 (2006).

G. Orfei, M.C. Astuti, L. Minetti, R. Mei, R. Calisti: Esperienza di misura dell'esposizione a solventi in aziende marchigiane della produzione di soles in poliuretano per calzature, *Giornale degli Igienisti Industriali*; vol.29, n.4 - Ottobre 2004: 240-257.

IARC Monographs n. 62: Dry cleaning, some chlorinated solvents and other industrial chemicals. Lyon, IARC 75-158 (1995).

R. Stopponi, F. Quaglio, L. Coicheo, P. Sacco, D. Cottica, R. Calisti: Monitoraggio ambientale di isocianati in aziende marchigiane produttrici di soles in poliuretano per calzature, *Giornale degli Igienisti Industriali*; vol.31, n.3 - Luglio 2006: 231-235.

World Health Organization: Concise International Chemical Assessment Document 68-Tetrachloroethene; WHO, 2006.