

# **PRODUZIONE DEI POLIURETANI: ANALISI DI RISCHI E FORMULAZIONE DI LISTE DI CONTROLLO PER LA VIGILANZA E L'INDIVIDUAZIONE DEI CENTRI DI PERICOLO**

M. De Salve\*, G. Sobrero\*, P.F. Ariano \*\*, A. Robotto\*\*

\*Politecnico di Torino, Dipartimento di Energetica, Corso Duca degli Abruzzi 24 Torino

\*\*Regione Piemonte, Unità Flessibile, Via Principe Amedeo 17, Torino

## **Sommario**

La produzione dei poliuretani è analizzata per quanto riguarda l'analisi dei rischi e si presenta la logica con cui sono state costruite delle liste di controllo da impiegare in attività di vigilanza e di individuazione dei centri di pericolo. Le liste di controllo sono finalizzate alla costruzione di una base conoscitiva delle realtà aziendali della Regione Piemonte, alla individuazione dei rischi e alla definizione dei provvedimenti mitigativi da intraprendere.

## **Introduzione**

L'industria del poliuretano ha avuto un grande sviluppo grazie alla relativa semplicità che caratterizza i processi di questa produzione e alla vasta gamma di applicazioni a cui possono essere destinati i prodotti. D'altro lato non va dimenticato che, nella sintesi dei prodotti poliuretanic, sono frequentemente utilizzate come materie prime delle sostanze con caratteristiche intrinseche di pericolosità: i diisocianati.

Come diretta conseguenza della loro potenziale pericolosità, l'uso di dette sostanze è stato regolamentato dalla legislazione nazionale e comunitaria. In particolare il D.P.R. 175/88, recepimento della Direttiva CEE 82/501 relativa ai rischi di incidente rilevante connessi con determinate attività industriali, comprende, o perché citate esplicitamente o per la classificazione tossicologica, la maggior parte delle sostanze appartenenti alla classe dei diisocianati. Il D.P.R. 175/88 obbliga le Aziende con un'attività industriale che implica l'uso e/o la detenzione di quantitativi significativi di dette sostanze a presentare alle autorità competenti un rapporto di sicurezza atto a documentare che l'Azienda ha provveduto ad individuare i pericoli connessi all'attività ed ha adottato le adeguate misure di sicurezza per prevenire e mitigare le possibili conseguenze sull'uomo e sull'ambiente.

In Piemonte, le aziende che devono adempiere a detto obbligo per l'uso e/o la detenzione di diisocianati sono 12; costituiscono circa il 7% delle attività industriali del territorio piemontese soggette alla normativa sui rischi di incidenti rilevanti e implicano la presenza di un quantitativo di diisocianati superiore mediamente alle 800 tonnellate.

La Regione Piemonte, al fine di assicurare un efficiente servizio di valutazione dei rischi e di vigilanza ai fini della prevenzione, ha promosso uno studio dei problemi di sicurezza connessi alla produzione dei poliuretani [1]. L'obiettivo dello studio è la formulazione di una base conoscitiva delle realtà aziendali e lo sviluppo di liste di controllo che siano di ausilio nella vigilanza e nella formazione del personale addetto a tale servizio. Lo studio è stato condotto dal Dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino nell'ambito di un accordo di collaborazione sull'analisi dei rischi nelle aziende a rischio di incidente rilevante.

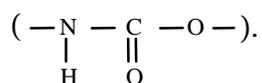
La base conoscitiva riguarda le materie prime impiegate nella produzione dei poliuretani e le tecnologie per la produzione. Le materie prime sono state caratterizzate in termini di caratteristiche fisico-chimiche, reattività, aspetti tossicologici e riferimenti normativi. Le tecnologie sono state caratterizzate in termini di impianto tipo al fine di identificare i centri di pericolo connessi all'impiego delle materie prime. Lo studio è stato esteso alle attività del ciclo produttivo (stoccaggi, movimentazione, procedure e dotazioni di sicurezza) al fine di definire i potenziali scenari incidentali e le misure atte a ridurre la probabilità di accadimento o a mitigarne le conseguenze. L'analisi ha permesso lo sviluppo di una lista di controllo che consente l'acquisizione di informazioni su un impianto e la sua gestione. Si presta alla verifica e alla sorveglianza del livello di sicurezza adottato presso le aziende. I quesiti della lista sono strutturati in modo da prevedere due risposte, la prima è relativa ad una logica binaria Vero V (Si), Falso F (No), la seconda risposta è di tipo descrittivo, sintetico che completa l'informazione in termini qualitativi o quantitativi e talvolta costituisce un suggerimento finalizzato al miglioramento della gestione in sicurezza dell'impianto o del processo. L'insieme delle domande sono strutturate in schede con livelli gerarchici generati e guidati dalle risposte a logica binaria. Sono state formulate nove schede che riguardano le informazioni generali sull'azienda e sulla gestione delle attività ordinarie e di emergenza, le informazioni particolareggiate sugli stoccaggi, sui reparti di produzione, sui reattori, sulle stazioni di schiumatura, sullo stoccaggio dei prodotti finiti.

La metodologia proposta, pur richiedendo una sperimentazione in campo per il suo completamento ed affinamento, consente una analisi dei rischi ragionata con particolare riferimento alla verifica dell'adozione di standard tecnologici adeguati, alla misura della sensibilità dell'azienda all'adozione di sistemi per la

prevenzione e mitigazione del rischio, inoltre consente di individuare, in aree specifiche, problematiche che richiedono degli approfondimenti quantitativi.

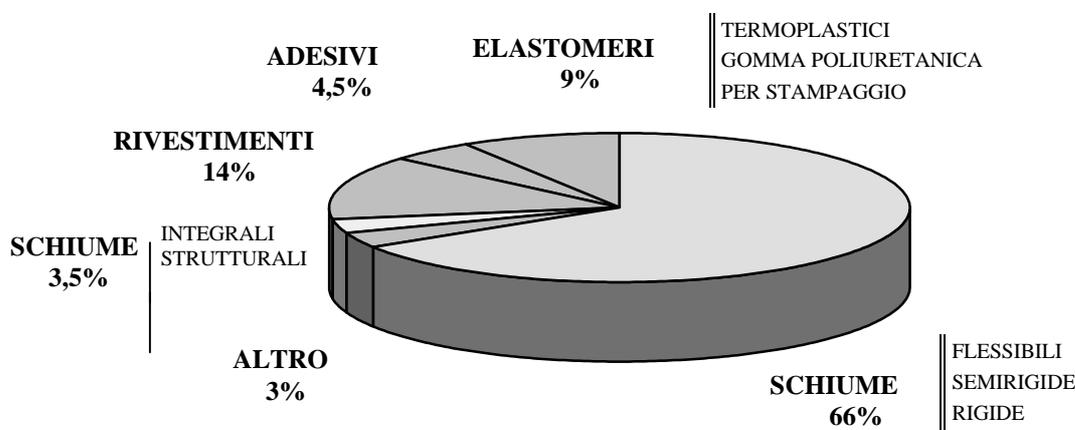
## Produzione dei Poliuretani

Vengono genericamente denominati poliuretani (PU) tutte le sostanze polimeriche contenenti più legami uretanici:



Sono compresi, quindi, in questa categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e conseguente vasta gamma di applicazioni: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti autopellanti per la riproduzione del legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico, ecc.

La fig. 1. riporta i consumi e le tipologie di prodotti poliuretanicici in Europa.



**Fig. 1. Suddivisione dei prodotti poliuretanicici (consumi in Europa Occidentale-1993) [rif. 2]**

La sintesi dei poliuretani ha come base la reazione tra degli isocianati aventi uno o più gruppi isocianici per molecola con degli alcoli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola (dioli o polioli)[2,3].

Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati; catalizzatori e additivi vengono spesso premiscelati con i polioli e contribuiranno, durante la reazione con l'isocianato, sia a controllare la reazione di sintesi del poliuretano, sia a modificare le proprietà del prodotto finale.

La sintesi di prodotti poliuretanicici avviene mediante due schemi generali di processo, che si differenziano per le modalità di conduzione della reazione di polimerizzazione: processo monostadio e processo con prepolimero. I processi monostadio sono caratterizzati da una miscelazione diretta dei reagenti (isocianato e poliolo), spesso già contenenti vari additivi e catalizzatori. Ciò è possibile per la natura chimica della reazione, spontanea, rapida, facilmente controllabile. I processi con prepolimero sono realizzati in più stadi e comportano la produzione di intermedi (prepolimeri) della poliaddizione degli isocianati. I prepolimeri sono sintetizzati tramite la reazione di un isocianato con un composto poliossidrilato: poiché si opera con eccesso di isocianato, per la stabilità del prodotto sono necessarie delle operazioni di purificazione del prepolimero quali per esempio la distillazione in film sottile, l'estrazione con solventi idrocarburici, stripping in gas inerte.

La grande varietà di prodotti poliuretanicici implica l'esistenza di diverse tecnologie di sintesi e lavorazione che possono essere suddivise in due categorie principali: la schiumatura e la sintesi in reattori [2,3,17].

Nel primo caso, rientra la produzione di tutti quei prodotti che sono stati classificati come "schiume", ma che presentano caratteristiche e qualità molto diverse tra loro: questa classificazione comprende prodotti che vanno dal materiale espanso a struttura cellulare (cuscini per automobili, materiali schiumosi per coibentazione, ecc.), fino al materiale compatto impiegato per usi strutturali (componentistica auto come paraurti, coprip ruote, ecc.). Le tecniche di produzione, di conseguenza, pur basandosi tutte sullo stesso

principio (processo monostadio), presentano soluzioni impiantistiche diverse a seconda del prodotto desiderato.

La sintesi in reattori, impiegata generalmente in processi con prepolimero più o meno complessi, trova impiego nella realizzazione di tutti i restanti prodotti poliuretanic: elastomeri, vernici, adesivi e fibre .

### **Diisocianati: caratteristiche fisico-chimiche , tossicologia, reattività**

Gli isocianati (R-NCO), i diisocianati (OCN-R-NCO) e più in generale i poliisocianati sono composti chimici caratterizzati dalla presenza rispettivamente di uno, due o più gruppi isocianici  $-N=C=O$ , che conferiscono loro una notevole affinità verso composti contenenti idrogeno attivo, nonché un certo grado di tossicità. La natura chimica del gruppo R può essere di tipo alifatico o aromatico e incide sulla reattività dei diversi isocianati: in generale gli isocianati aromatici sono più reattivi di quelli alifatici.

I poliisocianati possono essere costituiti da monomeri o da polimeri e sono caratterizzati attraverso la loro funzionalità, ovvero dal numero medio di gruppi isocianici reattivi per molecola.

Tra i numerosi poliisocianati disponibili, l'industria del poliuretano [4,5,6,7,8,10] si basa essenzialmente su due diisocianati aromatici: sul toluene diisocianato (TDI), e sul difenilmetano diisocianato (MDI) e le sue miscele polimeriche. Entrambe queste sostanze vengono derivate da intermedi petrolchimici, il TDI dal toluene, l'MDI dal benzene, tramite procedimenti ormai standardizzati e ben conosciuti [2,9]. Nonostante l'MDI abbia un processo di produzione più complesso del TDI e il suo utilizzo sia stato introdotto successivamente al TDI nell'industria dei materiali poliuretanic, esso è ormai più diffuso del TDI. La rapida crescita del consumo di MDI nell'industria ha principalmente due motivazioni: da una parte il numero considerevole di modificazioni ottenibili dal MDI polimerico precursore ha consentito di estenderne il campo delle funzionalità (tra 2 e 3.1) e, conseguentemente, di diversificare notevolmente le caratteristiche e la gamma dei prodotti finiti poliuretanic ottenibili; inoltre la minore volatilità dell'MDI rispetto al TDI ne riduce la pericolosità e le connesse problematiche di sicurezza nell'impiego in ambienti chiusi o poco ventilati e/o con tecniche di spruzzamento.

Il termine **TDI** viene utilizzato usualmente per identificare sia il 2,4-tolueno diisocianato, sia il 2,6-tolueno diisocianato, sia le miscele dei due isomeri. Nella fabbricazione dei poliuretani vengono impiegate essenzialmente le miscele di isomeri 2,4 e 2,6 in proporzioni 80:20, anche se alcune applicazioni richiedono l'uso della miscela 65:35 e del 2,4 isomero puro.

Il termine **MDI** viene usualmente utilizzato per indicare:

- L'MDI polimerico o grezzo (PMDI), ossia la miscela di poliisocianati (difenilmetano diisocianato e polifenilene isocianato) ottenuto dalla reazione di condensazione tra anilina e formaldeide e dalla successiva fosgenazione della miscela di ammine risultanti;
- l'MDI monomero puro (MMDI), ovvero l'MDI ottenuto per distillazione dall'MDI grezzo e che consiste prevalentemente nell'isomero 4,4'-difenilmetano diisocianato con piccole quantità dell'isomero 2,4'; l'MMDI è solido fino a 38 °C, e quando stoccato liquido sopra i 40 °C tende a formare dimeri ;
- l'MDI modificato, ossia difenilmetano diisocianato con ridotta tendenza alla dimerizzazione e liquido a temperatura ambiente. L'MDI modificato può avere caratteristiche e struttura differenti a seconda del metodo di modificazione effettuato; in generale questi metodi comportano la reazione di una parte dell'MDI puro con formazione di derivati solubili nel 4,4' MDI stesso.

Le proprietà fisico-chimiche del TDI, MDI e di alcuni poliisocianati di interesse industriale sono sintetizzate nelle tab. 1, 2, 3 e 4.

Per quanto riguarda gli aspetti tossicologici [8], gli effetti degli isocianati sull'organismo umano sono dovuti in primo luogo all'interazione con le mucose, verso cui presentano azione fortemente irritante; l'esposizione ai vapori provoca una reazione rapida degli isocianati con le proteine dei tessuti del tratto respiratorio, tanto veloce e violenta che, nei casi estremi, può portare alla necrosi immediata. Il danno diretto ai tessuti, inoltre, crea condizioni favorevoli a infezioni batteriche e, soprattutto, può formare apteni capaci di provocare la sensibilizzazione di una proporzione più o meno elevata degli esposti. Può, inoltre, causare direttamente la liberazione dei mediatori chimici delle reazioni infiammatorie ed allergiche.

Da un punto di vista strettamente clinico, i meccanismi sopra illustrati possono portare ad effetti immediati oppure ritardati, anche in funzione dell'intensità dell'esposizione.

Esposizioni acute a concentrazioni elevate causano una netta prevalenza del danno diretto ai tessuti, con la possibilità di edema polmonare o di polmonite chimica, insorgenti immediatamente, o al massimo entro poche ore dall'esposizione, e rapidamente letali. Conseguenze di questo tipo sono estremamente rare, poiché quasi tutti gli isocianati di importanza commerciale sono sostanze dotate di volatilità bassissima a temperatura e pressione ambiente; solo condizioni di incidente particolare possono disperderli nelle concentrazioni richieste per questi effetti.

**Tab. 1. Proprietà chimico-fisiche di TDI**

<i>Proprietà</i>	<i>Rapporto isomeri 2,4/2,6 di TDI</i>		
	<i>100/0</i>	<i>80/20</i>	<i>65/35</i>
<b>Stato fisico a T<sub>ambiente</sub></b>	<i>liquido incolore o leggermente colorato in giallo pallido</i>		
<b>Odore</b>	<i>pungente</i>		
<b>Miscibilità</b>	<i>alcol, benzolo, diglicolmonometiltere, etere, kerosene, acetone, tetracloruro di carbonio, clorobenzolo</i>		
<b>Peso molecolare</b>	<i>174 u.m.a.</i>		
<b>Densità del liquido</b>	<i>1.22 g/cm<sup>3</sup> a 25°C</i>		
<b>Densità relativa dei vapori (aria=1)</b>	<i>6</i>		
<b>Densità relativa (aria=1) della miscela aria satura di vapori di TDI</b>	<i>1.000025 a 25 °C * 1.000152 a 50 °C * 1.003 a 100 °C *</i>		
<b>Viscosità</b>	<i>4.3 mPa·s a 10°C</i>		
<b>Tensione di vapore</b>	<i>3.33 Pa a 25°C</i>		
<b>Punto di fusione</b>	<i>21.4±1 °C</i>	<i>14.0±1 °C</i>	<i>8.5±1 °C</i>
<b>Punto di ebollizione</b>	<i>251°C a P=1 bar</i>		
<b>Temperatura di flash-point</b>	<i>135°C (vaso aperto) 127°C (vaso chiuso)</i>		
<b>Temperatura di fire point</b>	<i>143°C (vaso aperto)</i>		
<b>Calore specifico</b>	<i>1.565 kJ/kg/°C a 26.5 °C</i>		
<b>Limiti di esplosività</b>	<i>limite inferiore: 0.9% v/v (T=118°C) limite superiore: 9.5% v/v (T=150°C)</i>		
<b>Temperatura di degradazione termica</b>	<i>&gt;250°C</i>		
<b>Prodotti di degradazione</b>	<i>CO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - HCN - vapori di TDI</i>		
<b>Temperatura di autoignizione</b>	<i>620°C</i>		
<b>Calore di combustione</b>	<i>-23900 kJ/kg</i>		
<b>Fumi di combustione</b>	<i>CO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - HCN - vapori di TDI</i>		

(\*)questi valori sono riportati per indicare che, pur essendo il vapore di TDI ben sei volte più pesante dell'aria, la miscela aria satura di vapori di TDI ha una densità paragonabile a quella della sola aria.

**Tab. 2. Proprietà chimico-fisiche di MDI**

<i>PROPRIETA'</i>	<i>MMDI</i>	<i>PMDI</i>
<b>Stato fisico a T<sub>ambiente</sub></b>	<i>solido, bianco-giallo pallido</i>	<i>liquido oleoso, colore bruno scuro</i>
<b>Odore</b>	<i>leggero odore di muffa</i>	<i>muffa</i>
<b>Peso molecolare</b>	<i>250 u.m.a</i>	<i>300, 500*</i>
<b>Densità del liquido</b>	<i>1.23 g/cm<sup>3</sup> a 25°C</i>	<i>1.21, 1.25 g/cm<sup>3</sup> a 25°C*</i>
<b>Densità relativa dei vapori (aria =1)</b>	<i>8.5 (r<sub>aria</sub>=1)</i>	<i>8.5 (r<sub>aria</sub>=1)</i>
<b>Viscosità</b>	<i>4.7 mPa·s a T=50°C</i>	<i>100, 2000 mPa·s*</i>
<b>Tensione di vapore</b>	<i>&lt; 0.01 Pa a 40°C</i>	<i>&lt; 0.001 Pa a 25°C</i>
<b>Punto di fusione</b>	<i>38°C</i>	<i>5, 10°C*</i>
<b>Punto di ebollizione</b>	<i>171°C a P=1.3 3 mbar 210°C a P=7 mbar 314 °C a P=1 bar</i>	<i>&gt;300°C a P=1bar (polimerizza a ~ 260°C con sviluppo di CO<sub>2</sub>)</i>
<b>Temperatura di flash-point</b>	<i>212, 214°C</i>	<i>210, 230°C</i>
<b>Temperatura di fire point</b>	<i>232°C</i>	<i>220, 250°C</i>
<b>Calore specifico</b>	<i>1.38 kJ/kg/°C a 40°C</i>	<i>~1.5 kJ/kg/°C tra 10°C e 25°C</i>
<b>Limiti di esplosività</b>	<i>limiti non determinati</i>	
<b>Temperatura di degradazione termica</b>	<i>&gt;230°C</i>	<i>&gt;230°C</i>
<b>Prodotti di degradazione</b>	<i>CO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - HCN - vapori di MDI</i>	<i>CO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - HCN - vapori di MDI</i>
<b>Temperatura di autoignizione</b>	<i>&gt;600°C</i>	<i>&gt;600°C</i>
<b>Fumi di combustione</b>	<i>CO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - HCN - vapori di MDI</i>	<i>CO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> - HCN - vapori di MDI</i>

(\*) grandezza variabile a seconda del produttore

Tab. 3: Poliisocianati aromatici [rif. 2]

Nome	Sigla	Classificazione (D. M. Sanità 16/2/1993)	Peso molecolare [u.m.a.]	T <sub>fus.</sub> [°C]	T <sub>eb.</sub> [°C]	Densità liquido [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>f.p.</sub> [°C]	Tensione di vapore [Pa]	Stato fisico del prodotto commerciale
1,5-Naftilene diisocianato	NDI	$X_n$ R 20-36/37/38-42	210	128	183 ( $p=13$ hPa)	1.425	n.d.	120 ( $T=130$ °C)	solido
4,4'-Dimetildifenilene- diisocianato	TODI	N.C.	278.3	70	160, 170 ( $p=6.5$ hPa)	n.d.	214	n.d.	solido
Trifenilmetano triisocianato	TPI	N.C.	367.4	91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	in soluzione al 20% in $CH_2Cl_2$

Tab. 4: Poliisocianati alifatici [rif. 2]

Nome	Sigla	Classificazione (D. M. Sanità 16/2/1993)	Peso molecolare [u.m.a.]	T <sub>fus.</sub> [°C]	T <sub>eb.</sub> [°C]	Densità liquido [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>f.p.</sub> [°C]	Tensione di vapore [Pa]	Viscosità [Pa·s]	Stato fisico del prodotto commerciale
1,6-Esametilene diisocianato	HDI Desmodur H	$T$ R 23-36/37/38-42/43	169.19	-67	127 ( $p=13.3$ hPa)	1.046	140	2.7 ( $T=20$ °C) 13.3 ( $T=50$ °C)	n.d.	liquido
Esametilen biureto triisocianato	Desmodur N	N.C.	478.60	-19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	in soluzione al 75% in etilglicolacetato
4,4'-Dicicloesilmetano diisocianato	HMDI	$T$ R 23-36/37/38-42/43	262.24	+60, 71	245 ( $p=72$ hPa)	1.029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Isocianatometil- 3,5,5-Trimetilcicloesil isocianato	IPDI Isoforone diisocianato	$T$ R 23-36/37/38-42/43	222.3	-60	158 ( $p=13.3$ hPa)	1.062	142, 145	0.05 ( $T=20$ °C) 1.2 ( $T=53$ °C)	15 ( $T=20$ °C)	liquido incolore
2,2,4- e 2,4,4- Trimetilesametilene 1,6-diisocianato	TMDI	$T$ R 23-36/37/38-42	210.3	-80	149 ( $p=13.3$ hPa)	1.011	148, 155	0.12 ( $T=20$ °C) 2.7 ( $T=50$ °C)	5 ( $T=20$ °C)	liquido incolore

Resta il fatto che uno degli incidenti industriali più drammatici mai registrati, quello di Bhopal, è stato dovuto alla emissione accidentale di una nube di metil-isocianato (si tratta in effetti dell'isocianato a più basso peso molecolare e a più elevata volatilità) e che le conseguenze per la popolazione colpita derivarono dall'azione irritante diretta sulle vie aeree e sulla cornea.

Esposizioni a basse concentrazioni portano invece alla sensibilizzazione dei tessuti colpiti, che può tradursi in asma bronchiale o, molto più raramente, in alveolite allergica estrinseca. La prevalenza di asma tra gli esposti non è mai stata studiata approfonditamente. Sono rarissimi gli studi che hanno impiegato test diagnostici standardizzati per determinarla, e sono in genere studi trasversali, soggetti pertanto al vizio di selezione della popolazione in studio: due studi hanno riportato prevalenze del 10% circa, mentre una survey del NIOSH ha indicato prevalenze oscillanti dal 5% al 20%, a seconda del settore. E' difficile trarre da questi dati indicazioni utili a stimare la concentrazione attesa di sensibilizzati, anche perché non è stato risolto il dubbio se sia in gioco più spesso un meccanismo di tipo allergico, oppure di tipo irritativo-farmacologico. Esistono sicuramente soggetti con documentata sensibilizzazione allergica, sviluppanti accessi di asma bronchiale entro pochi minuti dall'inizio dell'esposizione. Esistono altresì casi documentati di soggetti con accessi di asma bronchiale insorgenti solo dopo una latenza dall'inizio dell'esposizione, con un andamento di tipo ritardato o semi-ritardato; in questi casi può essere presente una reazione epicutanea agli isocianati, ma: (i) la sua presenza non dimostra che l'allergia sia il meccanismo effettivamente in causa nello scatenamento degli accessi asmatici, (ii) la sua assenza non dimostra tantomeno il contrario. E' crescente la convinzione che il meccanismo più spesso implicato nella genesi delle sensibilizzazioni agli isocianati non sia di tipo allergico, ma di tipo irritativo-farmacologico, e in particolare dose-dipendente: a concentrazione crescente si sensibilizza una proporzione crescente degli esposti, mentre, a parità di concentrazione, la proporzione di esposti sensibilizzati è proporzionale alla durata dell'esposizione. In ogni caso, una volta che la sensibilizzazione si è verificata, la risposta accessoria si verifica anche in presenza di bassissime concentrazioni (dell'ordine di 1 ppb). I limiti di esposizione professionale indicati dalla ACGIH sono riportati in tab. 5. In effetti è correntemente riportato che a concentrazioni pari a 0.05 ppm sono avvertibili i primi segni di disagio, mentre a partire da 0.5 ppm si manifestano effetti acuti sulle vie aeree di gravità tale da richiedere l'ospedalizzazione delle persone colpite; a partire da 10 ppm si hanno effetti letali acuti. La soglia olfattiva varia da persona a persona, da un minimo di 0.05 ppm fino a 0.4 ppm, pertanto può essere sensibilmente più elevata della soglia di tossicità per via aerea.

**Tab. 5: Limiti di esposizione professionale (ACGIH) [rif. 2]**

sostanza	TLV-STEL e TLV-C	TLV-TWA	IDLH
<b><u>Toluen diisocianato TDI</u></b>	0.02 ppm (0.14 mg/m <sup>3</sup> ),	0.005 ppm (0.036 mg/m <sup>3</sup> );	2.5 ppm (17.5 mg/m <sup>3</sup> ).
<b><u>Difenilmetano diisocianato MDI</u></b>	0.02 ppm (0.2 mg/m <sup>3</sup> ),	0.005 ppm (0.055 mg/m <sup>3</sup> );	10 ppm (100 mg/m <sup>3</sup> ).
<b><u>Isoforon diisocianato IPDI</u></b>	0.02 ppm (0.18 mg/m <sup>3</sup> ),	0.005 ppm (0.045 mg/m <sup>3</sup> );	

Si ricorda che il TDI (vedi Tab. 1) ha una tensione di vapore tale per cui, a temperatura ambiente, la concentrazione dei vapori saturi in equilibrio con l'aria è pari a ~30 ppm e quindi decisamente superiore ai valori di TLV e all'IDLH.

Cancerogenicità: Si riportano le conclusioni della IARC "Vi è sufficiente evidenza per la cancerogenicità del toluen diisocianato nell'animale da esperimento mentre vi è inadeguata evidenza nell'uomo" (per la rassegna completa si veda il Volume 39 delle Monografie IARC). Attualmente il TDI è classificato cancerogeno 2B dalla IARC la sigla significando che l'agente è cancerogeno per l'animale da esperimento, ma che non sono disponibili dati epidemiologici adatti a valutare direttamente i suoi effetti a lungo termine su esseri umani. E' possibile solamente l'estrapolazione dall'animale all'uomo, e per quanto la legittimità di questa operazione sia frequentemente discussa, l'indicazione della IARC è: (i) che l'estrapolazione sia scientificamente accettabile su un piano qualitativo, in mancanza di conoscenze dirette, (ii) che tutti gli agenti cancerogeni per l'animale da esperimento debbano essere trattati a priori come cancerogeni per l'uomo.

La regolamentazione CEE della classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze e dei preparati, attribuisce al TDI la classificazione "tossico", all'MDI la classificazione nocivo per inalazione, irritante per gli occhi, per le vie respiratorie e per la pelle e all'IPDI la classificazione "tossico" a causa della sua volatilità.

La bassa volatilità del MDI ne riduce la pericolosità in rapporto al TDI; il rischio più elevato connesso con l'utilizzo di MDI consiste nell'inalazione di aerosol dovuti alle tecniche di utilizzo che implicano spruzzamento.

Da un punto di vista strettamente tossicologico, a parità di concentrazione raggiunta, gli effetti dell'IPDI sono sovrapponibili a quelli degli altri isocianati: irritazione per la cute e per le mucose, soprattutto oculari e delle vie respiratorie, sensibilizzazione bronchiale e cutanea.

La principale caratteristica di tutti gli isocianati è l'alto grado di reattività del gruppo isocianico  $-NCO$  con i gruppi contenenti idrogeno attivo con cui formano composti uretanici stabili attraverso reazioni esotermiche. Tra i vari isocianati, sicuramente il più reattivo è il TDI ed in particolare il 2,4-TDI, che presenta reattività superiore a quella del suo 2,6-isomero. L'ordine di reattività dei composti contenenti idrogeno attivo con l'isocianato aromatico è il seguente:

*AMMINA ALIFATICA > AMMINA AROMATICA > OSSIDRILI PRIMARI > OSSIDRILI SECONDARI > ACQUA > ACIDO CARBOSSILICO = UREA > URETANO*

L'utilizzo di catalizzatori, può sovvertire anche profondamente la sequenza di reattività indicata.

La reazione tra un gruppo isocianico e un gruppo ossidrilico è alla base della sintesi dei poliuretani ed è una semplice reazione di addizione con spostamento di un atomo di idrogeno, il prodotto della reazione è un uretano (carbammato). La reazione è esotermica con  $\Delta H \cong -105$  kJ/ $-NCO$  e Energia di attivazione  $\cong 42$  kJ/moli. Con gli isocianati i gruppi ossidrilici primari reagiscono più velocemente di quelli secondari, i fenoli e i gruppi ossidrilici terziari reagiscono ancora più lentamente di quelli secondari. Le reazioni sono catalizzate da composti organometallici o da ammine terziarie. Nell'industria dei poliuretani, vengono utilizzati dei composti con più gruppi ossidrilici, identificati genericamente come polioli.

La reazione tra gruppi isocianici e gruppi amminici porta alla formazione di gruppi urea disostituiti. La reazione è esotermica (la reazione tra fenilisocianato e anilina,  $C_6H_5NH_2$ , ha  $\Delta H \cong -140$  kJ/gruppo  $-NCO$  e può essere sufficiente ad innescare eventuale materiale combustibile presente nella zona e l'isocianato stesso). La velocità di reazione aumenta con la basicità delle ammine, le ammine alifatiche reagiscono più velocemente di quelle aromatiche. La reazione degli isocianati con le ammine primarie, a temperatura ambiente e senza catalizzatori, è circa 100 ÷ 1000 volte più veloce di quella con i gruppi ossidrilici o con l'acqua; non richiede catalizzatori in quanto viene catalizzata dagli stessi prodotti di reazione (autocatalisi).

Nell'industria dei poliuretani le diammine vengono utilizzate come estensori di catena e come agenti indurenti: l'effetto delle diammine è infatti l'aumento di reattività della miscela di reazione, inoltre i segmenti di poliurea che si formano nel polimero ne aumentano il potenziale di reticolazione.

Le ammine terziarie, poichè non contengono atomi di idrogeno attivo, non reagiscono con gli isocianati, ma sono potenti catalizzatori sia delle reazioni del gruppo isocianico con l'acqua sia di quelle degli isocianati con i gruppi ossidrilici.

A causa della scarsa solubilità, gli isocianati reagiscono piuttosto lentamente in acqua in assenza di catalisi ed a temperature inferiori a 50°C; con l'aumento della temperatura la reazione diventa più rapida fino ad assumere caratteristiche violente. Con l'acqua, gli isocianati reagiscono con produzione di anidride carbonica ed urea e formazione di un prodotto intermedio costituito da una ammina. L'urea che si forma è insolubile. Si tratta di un processo esotermico, può essere catalizzato da acidi, basi, ammine terziarie e composti organometallici (contenenti stagno); si osserva che in caso di competizione ed in assenza di catalisi, l'attacco di un ossidrilico alcolico risulta cineticamente favorito rispetto a quello dell'acqua. Questo risulta vero anche per i fenoli, per i quali vanno comunque considerati gli ingombri sterici che possono sfavorire la reazione. In presenza di un eccesso di isocianato, l'idrolisi è seguita dalla rapida reazione dell'ammina con il gruppo isocianico appartenente ad un'altra molecola: si producono uree insolubili variamente sostituite. La resa sperimentale della reazione complessiva degli isocianati con l'acqua è del 20% in ammina e dell'80% in urea.

Nella produzione delle schiume poliuretatiche, l'acqua viene utilizzata come "agente espandente": si sfrutta la  $CO_2$  che si sviluppa nella reazione acqua isocianato come gas rigonfiante della struttura a celle delle schiume espanse.

La reattività nei confronti dell'acqua può portare a conseguenze pericolose se il contatto avviene in contenitori chiusi, a causa dell'aumento di pressione dovuto alla produzione di  $CO_2$ : l'esotermia di questa reazione (per il fenilisocianato:  $\Delta H = -94.5$  kJ/mol), inoltre, può causare una evaporazione accentuata degli isocianati più volatili come il TDI. Più frequentemente si possono avere problemi di intasamento ed incrostazioni a causa della cristallizzazione delle uree derivanti dalla reazione con l'umidità dell'aria.

Gli isocianati reagiscono con prodotti contenenti il gruppo carbossilico con produzione di ammidi ed anidride carbonica. La reazione di un gruppo isocianico con un gruppo carbossilico ( $R_2-COOH$ ) è piuttosto lenta, esotermica e avviene con sviluppo di gas. La reazione è catalizzata da ammine terziarie, alcali e composti organometallici.

Nell'industria questa reazione può avvenire nel caso che residui acidi o impurezze entrino in contatto con gli isocianati. In presenza di eccesso di isocianati l'ammide, prodotta dalla reazione tra isocianato e acido carbossilico, reagisce portando alla formazione di acilurea. La reazione è ancora più lenta di quella che porta alla formazione di ammidi. L'esotermia è bassa e l'unica conseguenza è il fuori standard del prodotto.

La reazione tra isocianati e gruppi urea porta alla formazione di gruppi biureto ramificati o reticolati. La reazione, a temperatura ambiente, procede piuttosto lentamente (anche se è più veloce di quella tra isocianati e gruppi uretano). La reazione è catalizzata da composti organici di Stagno e Zinco e da trietilendiammina. La reazione tra isocianati e carbammati (uretani) è, come la precedente, una reazione di reticolazione e porta alla formazione degli allofanati (prodotti usati in chimica organica per il riconoscimento degli alcoli). A temperatura ambiente, la velocità della reazione è molto bassa, e viene aumentata con potenti catalizzatori (Pb, Co, Zn, o Sn naftenati). Rispetto alla reazione tra isocianati e urea, la cinetica della reazione isocianato e carbammato è più lenta e la temperatura di reazione è superiore.

Gli isocianati aromatici, per la loro natura chimica, presentano la caratteristica di reagire esotermicamente formando dimeri e trimeri. Normalmente, tali reazioni sono indesiderate in quanto portano ad una diminuzione della qualità dell'isocianato; si ricorda tuttavia che le reazioni di dimerizzazione e trimerizzazione vengono anche sfruttate dal punto di vista produttivo in quanto alcuni di questi composti sono interessanti intermedi nella sintesi di poliuretani. MMDI dimerizza facilmente anche in fase di stoccaggio, si evidenzia un aumento della viscosità e della torbidità del prodotto per la formazione di un dimero poco solubile nel monomero (uretione) con conseguente precipitazione e formazione di sedimento cristallino. Questa reazione è reversibile, esotermica con  $\Delta H = -37$  kJ/moli di dimero ed è influenzata cinematicamente dalla temperatura. La velocità di dimerizzazione è bassa per  $T < 0^\circ\text{C}$  e per  $40 < T < 50^\circ\text{C}$ ; si può scegliere, quindi, di conservare il prodotto allo stato solido (ad esempio in fusti che vengono riscaldati prima dell'utilizzo) oppure allo stato liquido ( $T_{\text{fus}} = 38^\circ\text{C}$ ) in serbatoi mantenuti a temperature comprese nell'intervallo tra  $40$  e  $44^\circ\text{C}$ . Si consiglia tale intervallo poichè, oltre  $T = 44^\circ\text{C}$ , ad un aumento della temperatura corrisponde un incremento progressivo del fenomeno di dimerizzazione dovuto all'esotermia della reazione. A temperature oltre  $120^\circ\text{C}$ , la formazione di uretioni diminuisce poichè, data l'instabilità termodinamica di tali prodotti, l'equilibrio della reazione di dimerizzazione retrocede a favore del monomero. Il TDI dimerizza meno facilmente di MMDI per la presenza, in posizione orto, del gruppo metilico, che sfavorisce la reazione: per evitare variazioni nella qualità dell'isocianato è consigliabile stoccarlo a temperature tra i  $20^\circ\text{C}$  e i  $30^\circ\text{C}$ .

L'unica reazione con sviluppo di gas (rischio di sovrappressione in contenitori chiusi [16]) è la formazione di carbodiimmidi che, in assenza di catalisi, si verifica ad alte temperature e rappresenta il primo stadio della decomposizione termica dell'isocianato. La formazione di carbodiimmidi inizia a temperatura di circa  $150^\circ\text{C}$ ; la reazione è autocatalizzata e, in seguito a riscaldamento prolungato, può portare a decomposizione per polimerizzazione esotermica con forte sviluppo di gas (per MMDI è necessario un riscaldamento a  $195^\circ\text{C}$  per 10-15 ore o a  $225^\circ\text{C}$  per 3,5-5 ore). Si ricorda tuttavia che la formazione di carbodiimmidi, in particolari condizioni di catalisi, viene sfruttata nella preparazione di intermedi isocianici.

La reazione è esotermica ed in mancanza di un sufficiente eccesso di isocianato si blocca. Questa reazione viene sfruttata per la produzione di MDI modificato.

Gli isocianati attaccano e infragiliscono in poco tempo molti materiali plastici e tutte le gomme: questo fenomeno può portare a rotture di contenitori con conseguenti rilasci di prodotto. I tubi di materiale sintetico idoneo devono essere esternamente rinforzati con materiali opportuni quando devono essere impiegati in macchine ad alta pressione.

### **Rischi potenziali**

I diisocianati sono sostanze potenzialmente pericolose per l'apparato respiratorio: richiedono quindi che i lavoratori siano adeguatamente addestrati al loro corretto uso e istruiti circa i potenziali pericoli connessi.

I maggiori pericoli derivano:

- dalla tossicità dei vapori di diisocianati; la inalazione di vapori può provocare sull'organismo umano effetti dannosi di entità differente e di tipo immediato o differito a seconda dell'intensità dell'esposizione. La soglia olfattiva varia da persona a persona ( $0.05$  ppm fino a  $0.4$  ppm) e può essere superiore al valore TLV-C (pari a  $0.02$  ppm): pertanto la percezione dell'odore non può essere considerata un modo sicuro di allertamento del personale esposto. La concentrazione dei vapori saturi di una sostanza in equilibrio con l'aria è proporzionale alla sua tensione di vapore ed aumenta all'aumentare della temperatura: il PMDI è caratterizzato da una tensione di vapore così bassa alla sua temperatura normale di utilizzo (temperatura ambiente) che la concentrazione TLV-C viene difficilmente superata, a meno che si eseguano lavorazioni a spruzzo o in cui sia possibile la formazione di aerosol. Invece, l'MMDI e il TDI hanno tensioni di vapore, alle loro normali temperature di utilizzo, a cui corrispondono concentrazioni massime di vapori maggiori del TLV-C (Concentrazione vapori saturi MMDI a  $40^\circ\text{C} \cong 0.025$  ppm; concentrazione vapori saturi TDI a  $25^\circ\text{C} \cong 30$  ppm): pertanto le precauzioni richieste per evitare inalazioni di vapori alle relative temperature di utilizzo sono analoghe, benché la tensione di vapore dell'MMDI a  $40^\circ\text{C}$  sia decisamente inferiore a quella del TDI a  $25^\circ\text{C}$ .

Potenziati emissioni di vapori di diisocianati possono aversi:

▷ in corrispondenza di: stazioni di schiumatura, teste di miscelazione, punti di colata, postazioni di apertura degli stampi chiusi;

▷ per eventuali perdite da organi di tenuta (guarnizioni, premistoppa di agitatori, pompe e valvole), da tubazioni di piccolo diametro o da serbatoi;

▷ durante le manipolazione e la decontaminazione di fusti, serbatoi e parti di impianto.

• dalla tossicità dei vapori che si formano durante un incendio di diisocianati; i diisocianati hanno un alto valore della temperatura di flash point e quindi si incendiano difficilmente, tuttavia, se coinvolti in un incendio [11,12] bruciano con formazione di vapori tossici e nocivi (CO, NO<sub>x</sub>, HCN, vapori di diisocianato, [15,18]);

• dagli effetti di reazioni con altre sostanze chimiche: interazioni non desiderate tra diisocianati e sostanze incompatibili (per esempio acqua, basi, acidi e alcoli) possono comportare reazioni esotermiche e violente con sviluppo di gas e vapori; in contenitori chiusi [16] i picchi di pressione possono comportare cedimenti strutturali con conseguenti rilasci in fase liquida.

Per fronteggiare questi rischi si opera con sistemi e/o procedure di prevenzione e protezione che riguardano:

- l'aerazione degli ambienti; il monitoraggio delle atmosfere; l'abbattimento dei vapori;
- il monitoraggio delle condizioni operative e l'attivazione di blocchi di sicurezza in presenza di allarmi;
- l'utilizzo di idonee procedure per la manipolazione di fusti deformati e la decontaminazione di fusti, serbatoi e parti di impianto;
- l'adozione di procedure nel caso di sversamenti e di incendi;
- l'adeguata disponibilità e ubicazione degli equipaggiamenti protettivi e delle attrezzature di emergenza;

### **Centri di pericolo ed analisi di sicurezza**

Per la gestione in sicurezza di impianti di processo è necessario individuare gli eventi incidentali possibili esaminando ogni singola area e sistema, tenendo conto delle caratteristiche progettuali, procedurali e gestionali specifiche dell'impianto. Infatti, solo attraverso un'analisi "ad hoc" e una completa conoscenza dei potenziali pericoli connessi alle sostanze detenute e alle loro lavorazioni, è possibile giungere a un'ottimizzazione dei processi e della loro gestione, sia sotto il profilo della produttività che della sicurezza.

Escludendo gli incidenti dovuti a cause tipiche del trasporto su strada o ferrovia, occorre quindi analizzare, negli insediamenti industriali che trattano diisocianati, le seguenti zone:

- area di scarico materie prime;
- area stoccaggio materie prime (isocianati, polioli);
- linee di trasferimento (dallo stoccaggio al reparto produttivo);
- area produttiva;
- area stoccaggio prodotto finito (poliuretano).

Per una analisi storica si veda [1,14].

### **Scenari incidentali ipotizzabili**

Le due tipologie generali di scenari incidentali sono:

1. rilascio di isocianato in fase liquida, formazione di pozza, dispersione di vapori da pozza o da camino;
2. incendio con dispersione di fumi tossici di combustione.

Data l'incompatibilità dell'isocianato con alcuni materiali e considerati i casi più comuni di malfunzionamenti di apparecchiature, i rilasci in fase liquida sono, in genere, dovuti a:

- perdita di efficienza di organi di tenuta statici (guarnizioni, premistoppa di valvole);
- perdita di efficienza di organi di tenuta dinamici (premistoppa di pompe e di alberi);
- rottura di connessioni di piccolo diametro (manichette o tubazioni flessibili);
- perdite da prese campione;
- sovrariempimenti;
- mancato rispetto di procedure per carico/scarico;
- cedimenti catastrofici indotti da sovrappressioni o irraggiamento termico esterno;
- malfunzionamento delle teste di miscelazione con riduzione o blocco della sola portata di poliolo.

Particolare attenzione, inoltre, deve essere prestata ai casi incendio, poiché non essendo gli isocianati classificati come infiammabili, vengono spesso sottovalutati i rischi connessi con tali eventi. Formazione di fumi tossici di combustione può verificarsi nei seguenti casi:

- rilasci di diisocianato liquido coinvolti in un incendio esterno;
- fusti o serbatoi di diisocianati coinvolti in un incendio con cedimento strutturale degli stessi per le sollecitazioni strutturali indotte;
- durante il lavaggio di teste di schiumatura per innesco dei solventi infiammabili;
- durante le operazioni di distacco dei prodotti finiti dagli stampi, per innesco dei distaccanti infiammabili;
- durante la lavorazione con sega o mola degli espansi poliuretanic per innesco delle polveri;
- per autocombustione di prodotti poliuretanic finiti.

### **Liste di controllo**

In generale, una lista di controllo (check list) è costituita da una serie di domande finalizzate all'acquisizione di informazioni su un impianto e sulla sua gestione.

La check list proposta [1] è principalmente indirizzata ai soggetti preposti alla verifica e alla sorveglianza del livello di sicurezza delle Aziende che utilizzano diisocianati nei loro processi. Come tale, essa è stata strutturata in più schede, tenendo presente l'iter logico generalmente seguito nel corso di dette verifiche.

Ogni domanda della lista è formulata in modo da prevedere due tipi di risposta: una prima risposta di tipo SI/NO, equivalente ad una logica binaria Vero V (Si), Falso F (No), ed una seconda risposta di tipo descrittivo, possibilmente sintetica, atta a completare l'informazione in termini qualitativi o quantitativi (talvolta la risposta a questo secondo livello può essere un suggerimento finalizzato al miglioramento della gestione in sicurezza dell'impianto o del processo, oppure un rimando ad altre sezioni della check list, oppure ancora un invito ad effettuare analisi quantitative per valutare l'adeguatezza e la validità della soluzione adottata). La disposizione grafica delle domande della lista è stata pensata per permettere all'utilizzatore una rapida visualizzazione della correlazione logica tra risposte e domande successive: se la risposta ad una domanda è SI, vanno poste tutte le domande incolonnate sotto il 'sì', se la risposta è NO, le suddette domande vanno saltate. La prima scheda riguarda le informazioni generali sull'azienda e sulla gestione delle attività ordinarie e di emergenza. Le schede successive riguardano le aree di stoccaggio di diisocianati in ambienti chiusi o aperti, lo stoccaggio in serbatoi, lo stoccaggio in fusti o cisternette, i locali dei reparti produttivi, la sintesi in reattori, le stazioni di schiumatura ed infine i locali di stoccaggio dei poliuretani in blocchi. Le domande della prima scheda consentono al verificatore di acquisire le informazioni essenziali necessarie a un inquadramento globale dell'Azienda, in termini non solo di sostanze detenute, tipologie produttive, dislocazione e caratteristiche generali degli stoccaggi e degli impianti, ma anche di sensibilità, da parte dei Responsabili dell'Azienda, verso le problematiche di sicurezza connesse alla detenzione e all'uso di sostanze pericolose; quest'ultimo obiettivo viene raggiunto attraverso l'accertamento dell'esistenza di adeguate procedure operative per le attività ordinarie e di emergenza. Per questo duplice scopo, la compilazione della prima scheda deve essere effettuata nella fase preliminare dell'iter di verifica, in collaborazione con i Responsabili dell'Azienda. Le schede successive, invece, sono da compilare nelle diverse aree dello Stabilimento (aree di stoccaggio, impianti e linee di trasferimento,, aree di produzione) , con la collaborazione degli operatori in esse operanti. Ogni scheda di questa seconda parte si riferisce, infatti, a una specifica sezione di impianto e permette di raccogliere informazioni circa le caratteristiche impiantistiche rilevanti per la sicurezza, e l'osservanza delle procedure previste per la sua gestione ordinaria. La suddivisione in schede si è resa necessaria al fine di rendere la "check list" il più 'flessibile' possibile: infatti, selezionando opportunamente quelle da compilare (in base alle indicazioni raccolte nella scheda n. 1), è possibile utilizzare la "check list" per tutte le diverse configurazioni che può presentare uno Stabilimento utilizzante diisocianati.

Si riporta a titolo esemplificativo la scheda n.ro 2 relativa allo stoccaggio in ambienti chiusi. Si può osservare che la struttura della scheda consente di caratterizzare le sostanze presenti nell'area di stoccaggio in termini di presenza (risposta vero o falso) ed in termini di tipo e quantità. Inoltre identifica i rischi di incendio qualora siano presenti prodotti infiammabili ed i sistemi di protezione contro gli incendi. Caratterizza i sistemi di ventilazione e il controllo delle concentrazioni dei vapori. Infine analizza i rischi di sversamento in termini di bacini di contenimento e di rivelazione delle perdite. La compilazione non può essere effettuata da personale privo di conoscenze tecniche in quanto sono richieste delle giustificazioni alle soluzioni adottate o presenti ed in assenza di giustificazioni è necessario attivare dei provvedimenti di studio ed analisi del quesito proposto dalla scheda.

<b>Scheda n.ro 2 STOCCAGGIO DIISOCIANATI in AMBIENTE CHIUSO n. ....</b>		n. identificazione Area: N.....
Volume:.....m <sup>3</sup> ;	Superficie:.....m <sup>2</sup> ;	Capacità di stoccaggio:.... tonnellate; Diisocianato stoccato:.....

1. E' presente un solo tipo di diisocianato?  
 Sì *Tipo e quantità massima* ..... No *Tipi e quantità massime* .....
2. Sono presenti altre sostanze nella stesso ambiente?  
 Sì *Indicare quali e le quantità* ..... No .....
- 2.1. Sono presenti sostanze incompatibili tra di loro?  
 Sì *Sostanze, quantità e tipo di incompatibilità* ..... No *Verificare la compatibilità* .....
- 2.1.1. E' assicurata l'impossibilità di contatto tra sostanze incompatibili?  
 Sì *Indicare le modalità previste* ..... No *Giustificare* .....
- 2.2. Sono presenti sostanze infiammabili?  
 Sì *Indicare quali e le quantità* ..... No .....
- 2.2.1. Sono presenti sistemi di protezione per gli incendi?  
 Sì *Indicare quali e le quantità* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
- 2.2.2. L'incendio di queste sostanze può coinvolgere altre sostanze?  
 Sì *Indicare quali e con quali conseguenze* ..... No *Giustif. con adeguati scenari* .....
- 2.3. Sono presenti sostanze tossiche?  
 Sì *Indicare quali, quantità e soglie tossicologiche* ..... No .....
3. Esistono rivelatori di vapori di diisocianati?  
 Sì *Indicare tipo e numero, localizzazione, altezza* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
- 3.1. Sono collegati ad allarme?  
 Sì *Tipo di allarme (acustico o visivo, locale o remoto) e soglia attivazione* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
4. Esiste un sistema di ventilazione naturale?  
 Sì *Indicare superficie aperture* ..... No .....
5. Esiste un sistema di ventilazione forzata?  
 Sì *Indicare portate, numero di ricambi orari* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
- 5.1. E' in funzione in modo continuativo?  
 Sì ..... No *Indicare la procedura di attivazione* .....
- 5.2. E' stata verificata l'adeguatezza?  
 Sì *Descrivere metodo di verifica* ..... No *Verificare l'adeguatezza* .....
6. E' prevista la raccolta di perdite di piccole entità nei punti critici?  
 Sì *Indicare punti critici e capacità di raccolta* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
- 6.1. E' possibile la rilevazione di tali perdite?  
 Sì *Indicare modalità di rilevazione* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
7. Esistono bacini di contenimento?  
 Sì *Indicare superficie e volume* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
- 7.1. Il bacino è adeguato per contenere tutto il diisocianato stoccato?  
 Sì ..... No *Giustificare la scelta* .....
- 7.2. Esiste sezionamento sullo scarico del bacino?  
 Sì *Indicare tipo di sezionamento* ..... No *Giustificare la scelta* .....
- 7.3. Esistono sensori di liquido nel bacino?  
 Sì *Indicare tipo e numero e localizzazione* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
- 7.3.1. Sono collegati ad allarme?  
 Sì *Tipo di allarme (acustico o visivo, locale o remoto) e soglia attivazione* ..... No *Giustificare l'assenza* .....
8. Sono presenti sistemi di protezione per gli incendi?  
 Sì *Indicare quali e le quantità* ..... No *Giustificare l'assenza* .....

In conclusione, si è cercato di realizzare una “check list” in grado di fornire un quadro più completo ed esaustivo possibile del livello di sicurezza delle Aziende della tipologia in studio; inoltre, l’insieme delle informazioni raccolte costituisce una base di conoscenza estremamente utile anche per approfondimenti qualitativi e quantitativi successivi alla verifica in loco.

Rimane comunque indispensabile la sperimentazione della lista di controllo ‘in campo’ da parte dei soggetti preposti alla vigilanza, al fine di accertarne l’effettiva efficacia e completezza, ed eventualmente per modificarla e migliorarla.

### **Conclusioni**

L’attività svolta ha consentito, per una attività produttiva: la produzione dei poliuretani, presente in modo significativo nella regione Piemonte, di discutere i rischi potenziali presenti presso le aziende, di formulare una lista di controllo articolata in schede che applicata in modo sistematico nelle azioni di vigilanza sul territorio, consente di acquisire informazioni qualitative e quantitative sulle attività svolte e sull’atteggiamento dell’azienda nei confronti della gestione della sicurezza. Permette anche di evidenziare le attività che richiedono interventi migliorativi.

### **Bibliografia**

1. P.F. Ariano , M. De Salve, G. Sobrero,A. Robotto, La Sicurezza industriale nelle attività che impiegano Diisocianati : Guida tecnica per il controllo e la vigilanza, Pubblicazione a cura della Regione Piemonte (in corso di stampa) 1998.
2. Z. Wirpsza, *Polyurethanes: chemistry, technology and applications*, Ellis Horwood, 1993
3. D. Dieterich, K. Uhlig, *Polyurethanes*, in Ullmann's Encyclopedia, vol. A24, VCH, 1992
4. European Isocyanate Producers Association (ISOPA), *Guide Lines for Safe Loading/Unloading – Transportation Storage of TDI and MDI*, Ave. E. Van Nieuwenhuysse, 4-Box 9.8-110, Brussels 1995
5. International Isocyanates Institute Inc., *Technical Information: recommendations for the handling of TDI*, November 1980
6. International Isocyanates Institute Inc., *Technical Information: recommendations for the handling of MDI Monomeric and Polymeric*, December 1982
7. BASF Polyurethane, *MDI handbook*, ottobre 1992
8. National Library of Medicine, *HSDB (Hazardous Substances Databank)*, Gennaio 1994
9. I. Pasquon, G. Pregaglia, *Principi della chimica industriale*, Città Studi, vol. 2, 540-545, 1993
10. Montedison S.p.A., *Informazioni tecniche n. 2173*
11. G. Marlair, F. H. Prager, H. Sand, *The behaviour of commercially important di-isocyanates in fire conditions-Part 1: TDI*, Fire and Materials, vol. 17, 91-102, 1993
12. G. Marlair, F. H. Prager, H. Sand, *The behaviour of commercially important di-isocyanates in fire conditions-Part 2: Polymeric Diphenyl Methane-4,4'-Diisocyanate (PMDI)*, Fire and Materials, vol. 18, 17-30, 1994
13. F. H. Prager, G. Kimmerle, T. Maertins, M. Mann, J. Pauluhn, *Toxicity of the combustion and decomposition products of poliurethanes*, Fire and Materials, vol. 18, 107-119, 1994
14. Banca dati MHIDAS (*Major Hazard Incident Data Service*), Gennaio 1994
15. Axford et al., *Accidental exposure to isocyanate fumes in a group of firemen*, Br. J. Ind. Med., vol. 33, 65-71, 1986
16. P. A. Carson, C. J. Mumford, *Overpressurisation through chemicals reactions evolving gaseous products*, Loss Prevention Bulletin, p. 8, vol. 102, Dicembre 1991, IChemE
17. C. Beltramo, *I poliuretani e la tecnologia RIM*, Corso di Aggiornamento del Dipartimento di Scienza dei Materiali ed Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, 17-20/11/1987
18. J.P. Kahler, R.C. Curry, R.A. Kandler, *Calculating Toxic Corridors*, AWS TR-80-003, 1980