



Guida per la sicurezza nella lavorazione delle resine fluoropolimeriche

Novembre 2012

Ringraziamenti

La presente guida è stata elaborata dai membri del Fluoropolymers Committee della PlasticsEurope, l'organismo professionale di rappresentanza dei produttori europei di polimeri. PlasticsEurope conta più di 50 membri, che insieme costituiscono più del 90% della capacità produttiva di materiali plastici in Europa occidentale.

PlasticsEurope ringrazia la Fluoropolymers Division della USA Society of the Plastics Industry (SPI) per aver autorizzato l'utilizzo di estratti della SPI Guide to the Safe Handling of Fluoropolymer Resins (Guida SPI per la sicurezza nella lavorazione delle resine fluoropolimeriche).

Declinazione di responsabilità

Le informazioni raccolte nella presente guida sono concesse gratuitamente, presentate in buona fede e ritenute corrette sulla base delle più aggiornate conoscenze di PlasticsEurope.

La seguente Guida non garantisce la conformità a nessuna direttiva né l'esercizio sicuro di qualsiasi impianto. I lettori sono avvertiti che le informazioni contenute nella presente guida sono soggette a modifiche che possono invalidare parte o tutti i commenti in essa contenuti.

PlasticsEurope non accetterà alcuna responsabilità o reclamo da parte di alcuno, circa le informazioni riportate nella presente guida.

Non si riconosce alcuna licenza in merito a brevetti, diritti d'autore e marchi registrati.

Versione 6

Indice

Introduzione	1
Capitolo I: Resine fluoropolimeriche e loro proprietà	2
1 – Tipi di resine	2
2 – Proprietà termiche	3
Capitolo II: Effetti potenziali sulla salute	5
1 – Tossicologia generale dei polimeri	5
2 – Rischi per la salute durante la lavorazione a caldo, e tossicità dei prodotti di decomposizione	5
3 – Rischi specifici dei composti contenenti pigmenti e cariche	6
Capitolo III: Rischi di lavorazione e misure precauzionali	7
1 – Sinterizzazione	7
2 – Trasformazione allo stato fuso	7
3 – Estrusione in pasta	7
4 – Rivestimento/impregnazione	8
5 – Lavorazione meccanica	8
6 – Saldatura	8
7 – Saldatura e sverniciatura a caldo di metalli rivestiti con fluoropolimeri	9
8 – Pulizia e manutenzione delle apparecchiature di processo	9
9 – Perdite accidentali	9
Capitolo IV: Igiene occupazionale	10
1 – Ventilazione	10
2 – Dispositivi di protezione individuale	10
3 – Igiene personale	11
Capitolo V: Rischio di incendio e di esplosione	12
1 – Caratteristiche di combustione	12
2 – Tossicologia relativa a incendi e combustione	12
3 – Agenti estinguenti	13
4 – Protezione antincendio	13
5 – Protezione contro le esplosioni	13
6 – Rischi specifici dei fluoropolimeri in combinazione con materiali in polvere	13
Capitolo VI: Effetti ambientali, riciclaggio e smaltimento	14
1 – Effetti ambientali	14
2 – Riciclaggio e smaltimento	14
3 – Riciclaggio degli imballaggi	15

Capitolo VII: Contatto con sostanze alimentari	16
Capitolo VIII: Applicazioni mediche	17
Appendice A – Indirizzi dei produttori di fluoropolimeri aderenti alla PlasticsEurope	18
Appendice B – Dichiarazione APME sulla tossicologia del monomero TFE: effetti sulla sicurezza dei fluoropolimeri durante l'uso	19
Appendice C – Sicurezza nella manipolazione di dispersioni di fluoropolimeri	20
Appendice D – Tossicità per inalazione dei prodotti di combustione del PTFE e dei perfluoropolimeri analoghi	21
Appendice E – Indirizzi delle aziende di riciclaggio	23
Bibliografia	24

Introduzione

Le resine fluoropolimeriche vengono prodotte e vendute in tutto il mondo da numerosi fabbricanti. Trovano applicazione in quasi tutti i campi della moderna attività industriale, tecnologica e scientifica. I fluoropolimeri garantiscono prestazioni superiori in applicazioni che vanno dalla produzione di energia per il controllo delle emissioni su veicoli, alla produzione di semiconduttori, all'industria aerospaziale, fornendo prodotti che contribuiscono ad aumentare la sicurezza negli uffici, case, industrie e comunità.

Tra le varie proprietà che caratterizzano i fluoropolimeri, una delle più importanti è la resistenza al calore. Mentre pochi materiali plastici presentano temperature d'esercizio in continuo molto al di sopra del punto di ebollizione dell'acqua, i fluoropolimeri possono sopportare le temperature presenti all'interno di un forno di cottura o nel vano motore di un jet. In combinazione con la resistenza ad una vasta gamma di carburanti, solventi e prodotti chimici corrosivi, l'elevata resistenza al calore e l'eccellente stabilità dielettrica dei fluoropolimeri caratterizzano una famiglia di materiali strutturali estremamente versatile. Queste eccezionali proprietà possono

fornire alcune caratteristiche essenziali di prestazione necessarie in caso di incendio, di sovraccarico elettrico, per il contenimento o l'esclusione di fluidi e altre emergenze analoghe.

Dato che i fluoropolimeri sono generalmente resine inerti, essi non sono compresi tra i materiali pericolosi nell'ambito della normativa europea sui trasporti e nel Regolamento (CE) n. 1272/2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele.

Come per qualsiasi altro materiale naturale o sintetico, il surriscaldamento o la combustione di queste resine possono produrre effluenti tossici. Additivi utilizzati con i fluoropolimeri possono anche presentare alcuni pericoli. La presente guida contiene informazioni sulla sicurezza nella manipolazione, lavorazione e utilizzo dei materiali descritti nel Capitolo II. Nonostante le resine o i fluoropolimeri compositi sotto forma di micro-polveri o polveri lubrificanti non siano trattati in dettaglio, a causa della varietà e quantità di formulazioni esistenti, nella guida sono riportate alcune indicazioni di massima in merito.

Capitolo I

Resine fluoropolimeriche e loro proprietà

1 – Tipi di resine

Di seguito sono indicati i più importanti tipi di resine trattati nel presente documento. È possibile che tra i prodotti offerti da alcune aziende figurino altre varietà di fluoropolimeri particolari, non citati in questa guida. Per maggiori informazioni sulla loro lavorazione, si consiglia di rivolgersi direttamente al produttore.

PTFE

Il PTFE è un polimero composto da unità monomeriche ripetitive di tetrafluoroetilene, la cui formula è $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$. Il PTFE non raggiunge lo stato liquido, e non può essere estruso allo stato fuso. Se riscaldata, la resina vergine forma un gel chiaro, coalescente, a $+335^\circ\text{C} / -15^\circ\text{C}$. Dopo la lavorazione, il punto di gelificazione (spesso indicato come punto di fusione) è inferiore di 10°C rispetto a quello della resina vergine. Il PTFE viene commercializzato come polvere granulare, come dispersione coagulata/polvere fine, o in dispersione acquosa. Ciascuna di queste tipologie viene lavorata in modo diverso.

FEP

La resina fluorurata FEP è un copolimero di tetrafluoroetilene e di esafluoropropene, con formula $[(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_y]_n$. L'intervallo di fusione è compreso tra 260° e 280°C , ed è trasformabile allo stato fuso. Il FEP viene fornito sotto forma di granuli traslucidi, in polvere o in dispersione acquosa.

PFA

La resina fluorurata PFA è un copolimero di tetrafluoroetilene e di un perfluoroviniletere, con formula $[(\text{CF}(\text{OR}_f-\text{CF}_2)_x(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_y]_n$ dove OR_f rappresenta un gruppo perfluoroalcoossi. La temperatura minima di fusione del PFA è di 280°C , ed è trasformabile allo stato fuso. Alcuni gradi sono stabilizzati

chimicamente. Il PFA è disponibile sotto forma di granuli traslucidi, in polvere o in dispersione acquosa.

ETFE

L'ETFE è un copolimero composto principalmente da etilene e tetrafluoroetilene, con formula $[(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_y]_n$, spesso modificato mediante una piccola percentuale di un terzo monomero. In funzione della struttura molecolare, l'intervallo di fusione è compreso tra 210°C e 270°C . È trasformabile allo stato fuso, e viene fornito sotto forma di granuli, polvere e dispersioni.

ECTFE

L'ECTFE è un copolimero di etilene e clorotrifluoroetilene, la cui formula è $[(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_y]_n$. Viene spesso modificato mediante una piccola percentuale di un terzo monomero. In funzione della struttura molecolare, l'intervallo di fusione è compreso tra 190°C e 240°C . È disponibile sotto forma di granuli traslucidi o di polvere fine.

PVDF

Il PVDF è un omopolimero di vinilidenfluoruro con formula $[\text{CH}_2-\text{CF}_2]_n$, oppure un copolimero di vinilidenfluoruro e di esafluoropropene con formula $[(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_y]_n$. Gli omopolimeri di PVDF fondono a 160°C - 175°C , i copolimeri tra 135°C e 170°C . Entrambi sono trasformabili allo stato fuso e vengono forniti sotto forma di polvere, granuli e dispersioni.

MFA

L'MFA è un copolimero casuale di tetrafluoroetilene e di perfluorometilviniletere. Appartiene alla classe generica dei polimeri PFA. L'MFA fonde a 280°C . È disponibile sotto forma di granuli traslucidi e in dispersione acquosa.

THV

Il THV è un terpolimero di tetrafluoroetilene, esafluoropropene e vinilidenfluoruro, con formula $[CF(CF_3)-CF_2]_x(CF_2-CF_2)_y(CH_2-CF_2)_zI_n$. Il THV è trasformabile allo stato fuso, ed i punti di fusione sono compresi tra 120°C e 230° C, in funzione del grado. È disponibile sotto forma di granuli, agglomerati o in dispersione acquosa.

In Appendice A è riportato un elenco di fornitori dei materiali sopra descritti, con i relativi indirizzi. Per ogni tipo di resina fluoropolimerica sono disponibili numerosi gradi o classi differenti. Per maggiori informazioni su prodotti specifici, si consiglia di contattare il relativo fornitore.

2 – Proprietà termiche

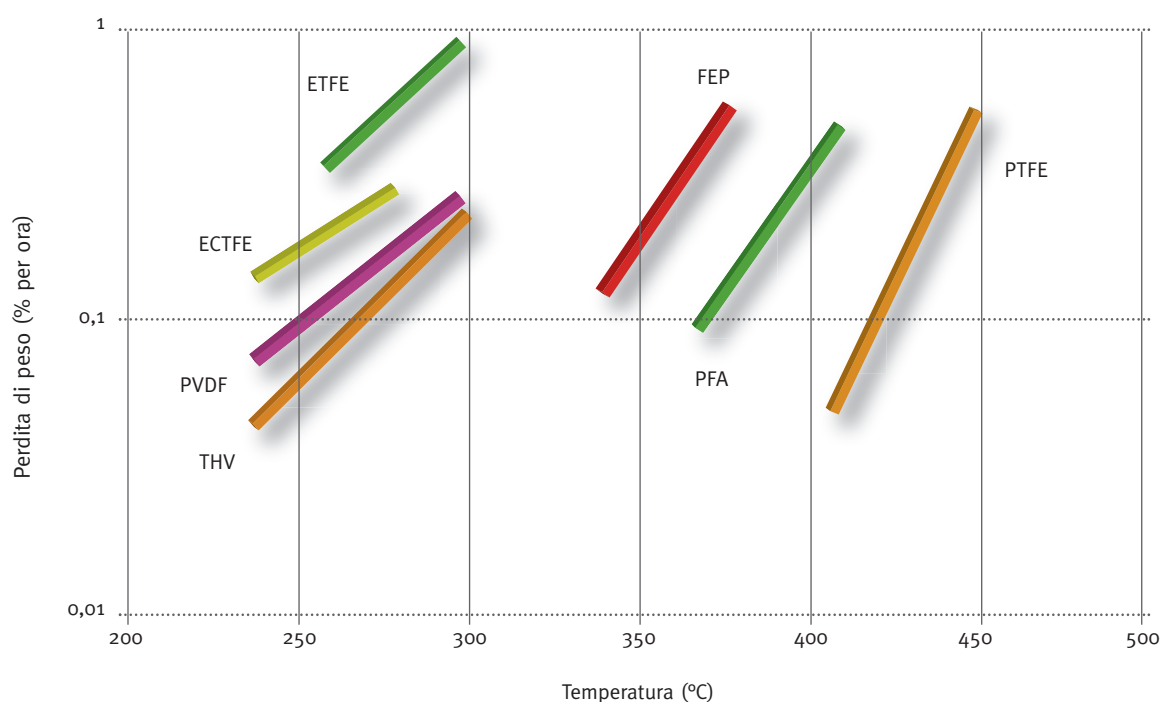
Per quanto i fluoropolimeri siano da annoverare tra i polimeri più stabili dal punto di vista termico, se portati a temperature elevate iniziano lentamente a decomporsi.

In letteratura non vi è accordo circa la temperatura precisa alla quale avviene la decomposizione, il che

riflette le difficoltà che si incontrano nell'analizzare le emissioni di elementi in tracce. Tuttavia, una decomposizione significativa si ha solo al di sopra della specifica temperatura di esercizio in continuo consigliata per il polimero in questione. La quantità di effluenti che si sviluppa resta ridotta fino a quando non si supera la normale temperatura di lavorazione per tale polimero.

Le velocità di decomposizione termica per vari fluoropolimeri sono state determinate (PlasticsEurope, 2000) mediante un analizzatore termogravimetrico. I campioni sono stati riscaldati in flusso di aria secca alla portata di 30 ml/minuto. La temperatura è stata aumentata di 20°C/minuto: dalla temperatura ambiente alla temperatura di prova. I campioni sono stati quindi mantenuti a temperatura costante per un'ora e si è misurata la perdita di peso verificatasi in questo intervallo di tempo (perdita di peso isoterma). Per ogni polimero, la velocità di perdita di peso è stata determinata a tre temperature costanti (quattro per il PVDF). Le temperature di prova, diverse per ciascun fluoropolimero, sono state scelte in funzione della stabilità termica crescente del polimero. I risultati vengono illustrati nella Figura 1.

Figura 1: tipica perdita di peso dei Fluoropolimeri riscaldati in aria



Va ricordato che, all'interno di ogni singolo tipo di polimero, gradi diversi presenteranno stabilità termiche diverse in funzione di proprietà quali il peso molecolare. I dati presentati nella Tabella 1 forniscono un'indicazione generale sulle stabilità termiche relative per tipo di polimero. Si faccia riferimento al fornitore del

polimero qualora informazioni precise relative al grado individuale del polimero fossero necessarie. I punti di fusione caratteristici, le temperature di esercizio continuo e le temperature di lavorazione per i vari polimeri sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1: Punti di fusione caratteristici, temperature di esercizio in continuo e temperature di lavorazione per vari fluoropolimeri

Polymer	Punto di fusione caratteristico (°C)	Temperatura massima caratteristica di esercizio (°C) in continuo (°C)	Temperatura di lavorazione caratteristica(°C)*
PTFE	340	260	380
PFA	265-310	225-260	360-380
FEP	250-270	205	360
ETFE	210-270	150	310
ETFEECTFE	230	150	280
PVDF	160	140	230
THV	110-230	70-130	200-270

* Va notato che le temperature di lavorazione indicate nella presente Tabella sono le temperature esatte del polimero, e non le temperature del forno o dell'attrezzatura, che possono essere considerevolmente più alte.

Capitolo II

Effetti potenziali sulla salute

1 – Tossicologia generale dei polimeri

Le resine fluoropolimeriche sono note per la loro elevata stabilità chimica e bassa reattività. Questi composti sono da considerarsi a bassa tossicità, in quanto presentano attività tossicologica molto ridotta, o addirittura nulla. Dal complesso degli studi tossicologici condotti sui fluoropolimeri non sono emersi risultati di rilievo nella valutazione del rischio per la salute umana.

Nessun fluoropolimero è noto aver generato casi di irritazione cutanea o sensibilizzazione nell'uomo. A seguito di esposizioni eccessive alla polvere di resine fluoropolimeriche per inalazione, sono stati rilevati incrementi nei valori di fluoruro nelle urine, non accompagnati peraltro da effetti tossici. Molte resine vengono formulate con l'aggiunta di additivi quali cariche, pigmenti o tensioattivi, per agevolare i processi di lavorazione o migliorare altre caratteristiche. Durante l'impiego delle resine questi additivi possono determinare altri tipi di rischi, ed è possibile che esistano norme che regolano l'esposizione professionale ad alcuni di essi. Per informazioni specifiche sugli additivi contenuti nelle varie resine si raccomanda di consultare la Scheda di sicurezza fornita dal produttore.

2 – Rischi per la salute durante la lavorazione a caldo, e tossicità dei prodotti di decomposizione

Anche alle temperature raggiunte durante la normale lavorazione a caldo dei fluoropolimeri si generano dei fumi, ed è necessario considerare che questi costituiscano un potenziale rischio per la salute. Per evitare l'esposizione ai fumi nei luoghi di lavoro, è essenziale assicurare una ventilazione adeguata (vedi Capitolo IV). La potenziale conseguenza della sovraesposizione ai fumi derivanti dalla decomposizione dei polimeri in

queste condizioni è chiamata “febbre da fumi di polimeri” (Polymer Fume Fever), o anche “tremore” (The Shakes). Si tratta di una malattia passeggera simile all'influenza, che si manifesta con febbre, brividi e a volte tosse, della durata di circa 24 - 48 ore. La comparsa dei sintomi può non avvenire nell'arco delle 24 ore. Come precauzione, ogni persona che pensa di essere affetta da “febbre da fumi di polimeri” dovrebbe consultare un medico.

Questa malattia è anche associata all'esposizione a prodotti di decomposizione derivanti dal consumo di prodotti del tabacco, ad esempio sigarette, contaminati da resine fluoropolimeriche anche in quantità minime. Nei locali dove si trattano resine fluoropolimeriche è quindi essenziale proibire il fumo e la presenza di prodotti del tabacco.

I quattro tipi principali di prodotti generati dalla decomposizione dei fluoropolimeri sono fluoroalcheni, acido fluoridrico, prodotti di ossidazione e polveri di fluoropolimeri a basso peso molecolare.

I numerosi studi esistenti in letteratura sul PTFE riportano, per i motivi sopra delineati, conclusioni molto varie. In linea di massima, comunque, sembra esservi accordo sul fatto che al punto di gelificazione del polimero (330°C) il prodotto gassoso principale sviluppato sia costituito dal monomero, il tetrafluoroetilene.

All'aumentare della temperatura fino a circa 450°C, in presenza di aria, i prodotti principali diventano il fluoruro di carbonile e l'acido fluoridrico. Può svilupparsi anche una certa quantità di monossido di carbonio. In presenza di aria umida, il fluoruro di carbonile si idrolizza rapidamente in fluoruro di idrogeno e biossido di carbonio. A queste temperature è possibile reperire anche limitate quantità di esafluoropropene.

Il perfluoroisobutilene (PFIB), altamente tossico, è stato individuato come prodotto minore a temperature al di sopra di 475°C. Quando le temperature raggiungono 800°C circa, inizia la formazione di tetrafluorometano. Esiste un pattern di decomposizione analogo per altri fluoropolimeri. I prodotti di decomposizione

tendono a formarsi a temperature inferiori, in una misura che è funzione del tipo e della quantità del comonomero presente nel fluoropolimero. (Studi recenti indicano formazione di PFIB a partire da temperature di 360°C per alcuni tipi di FEP).

I rischi per la salute dei prodotti di decomposizione più significativi sono i seguenti:

Fluoruro di idrogeno (acido fluoridrico): la soglia olfattiva del fluoruro di idrogeno è notevolmente inferiore ai valori limite per l'esposizione professionale (TWA 1,8 ppm – 2000/39/EC). L'inalazione di fluoruro di idrogeno a concentrazioni più elevate causa sintomi come soffocamento, tosse e grave irritazione a occhi, naso e gola. Nei casi più seri, a volte anche dopo un periodo in cui i sintomi non si manifestano, possono comparire febbre, brividi, difficoltà respiratorie, cianosi e può svilupparsi anche un edema polmonare con conseguenze letali. La sovraesposizione acuta al fluoruro di idrogeno può anche causare lesioni al fegato e ai reni.

Fluoruro di carbonile: in seguito a inalazione, ingestione, contatto con la pelle o con gli occhi, possono inizialmente comparire i seguenti sintomi: irritazione della pelle con sensazione di fastidio o eruzione cutanea; irritazione oculare con ulcerazione corneale o congiuntivale, irritazione delle prime vie respiratorie, oppure temporanea irritazione polmonare con tosse, sensazione di fastidio, difficoltà respiratorie, respiro breve. I sintomi respiratori possono comparire anche dopo diverse ore. Alcuni Paesi europei applicano un limite di esposizione professionale di 2 ppm (8 ore TWA).

Monossido di carbonio: è un gas inodore che riduce la capacità di trasporto dell'ossigeno del sangue, determinando una minore capacità di compiere sforzi e causando un sovraccarico sul cuore; in caso di sovraesposizione grave, può verificarsi perdita di coscienza e anche la morte.

PFIB (perfluoroisobutilene): il PFIB è altamente tossico per inalazione acuta, e l'esposizione a concentrazioni superiori a 1 ppm per un periodo prolungato può essere letale. La ACGIH americana ha attribuito un valore di 0,01 ppm come TLV/Ceiling.

TFE (tetrafluoroetilene): il tetrafluoroetilene è un gas incolore, inodore e infiammabile, scarsamente solubile in acqua. Presenta tossicità molto bassa in seguito a esposizione acuta, non comporta rischi di sensibilizzazione

cardiaca, e non ha dimostrato potenziale di genotossicità né in vitro né in vivo. Il TFE ha avuto effetti cancerogeni negli studi tossicologici condotti su animali e ai sensi del regolamento REACH EC/1907/2006, l'industria si è trovata d'accordo nel classificare il TFE come cancerogeno di categoria 2 (GHS Cat.1b). E' in corso uno studio multicentrico epidemiologico, in cui partecipano i maggiori produttori di TFE, per studiare l'eventuale impatto cancerogeno negli esseri umani. L'ACGIH americana ha stabilito per il TFE un limite di esposizione giornaliera (TLV/TWA 8 ore) di 2,0 ppm. Le implicazioni sulla sicurezza nell'utilizzo dei fluoropolimeri sono illustrate nell'Appendice B.

HFP (esafluoropropilene): l'esafluoropropilene è un gas incolore e inodore, scarsamente solubile in acqua. Presenta tossicità bassa in seguito a esposizione acuta e non è generalmente considerato come una sostanza genotossica. L'esposizione ripetuta o prolungata per HFP può provocare effetti tossici al rene. L'ACGIH americana ha stabilito un limite di esposizione giornaliera (TLV/TWA 8 ore) di 0,1 ppm.

3 – Rischi specifici dei composti contenenti pigmenti e cariche

Fluoropolimeri contenenti pigmenti e cariche sono caratterizzati da ampie possibilità di applicazione. Anche in questo caso, è necessario attenersi alle normali precauzioni osservate durante la lavorazione dei polimeri. Gli utenti devono comunque valutare eventuali altri rischi connessi alla presenza di questi additivi. Anche se molti dei pigmenti e cariche più utilizzati presentano bassa tossicità, alcuni possono essere abrasivi, e causare irritazione a contatto con la pelle.

Evitare il contatto con la pelle di fluoropolimeri contenenti cariche o pigmenti, come pure l'inalazione o l'ingestione delle relative polveri. Consultare i paragrafi relativi alla Protezione contro incendi ed esplosioni ed ai Rischi specifici dei fluoropolimeri in combinazione con materiali in polvere (Capitolo V). Contattare il proprio fornitore per istruzioni specifiche in materia di sicurezza, prima di usare fluoropolimeri contenenti cariche e/o pigmenti. Prima di miscelare un fluoropolimero con pigmenti, cariche o altri materiali, consultare le informazioni su salute e sicurezza fornite dal fabbricante di tali additivi e verificarne la compatibilità con il fluoropolimero impiegato.

Capitolo III

Rischi di lavorazione e misure precauzionali

1 – Sinterizzazione

Le operazioni di sinterizzazione richiedono l'uso di forni ad alta temperatura, in cui si sviluppano varie quantità di prodotti di decomposizione. I forni devono essere dotati di dispositivi di ventilazione forzata, con flusso d'aria sufficiente per impedire che i gas prodottisi fuoriescano verso gli ambienti di lavoro durante il funzionamento del forno o quando lo sportello è aperto. La manutenzione dei forni deve essere effettuata regolarmente e, in particolare, è necessario evitare la diffusione di gas provenienti dal forno nei locali di lavoro. Temperature superiori a quelle del normale campo di sinterizzazione devono essere evitate. A tal scopo, i forni dovrebbero essere muniti, in aggiunta ai consueti sistemi di controllo, anche di un dispositivo indipendente di interruzione per le alte temperature, che si attivi quando si registra un aumento di temperatura di circa 5% rispetto alla temperatura di sinterizzazione desiderata. Entrambi i sistemi devono essere calibrati a intervalli regolari. È importante anche installare un dispositivo di blocco che interrompa il riscaldamento in caso di arresto della ventilazione forzata. Se la temperatura del forno supera il valore massimo di temperatura impostato per il dispositivo di interruzione, i riscaldatori devono essere spenti e il forno deve essere raffreddato a temperatura ambiente e adeguatamente ventilato prima dell'apertura dello sportello. Componenti contenenti cariche possono essere più sensibili alla decomposizione rispetto al solo PTFE, e quindi richiedere temperature minori. Quando si apre lo sportello di un forno di sinterizzazione dopo un episodio di surriscaldamento, è necessario indossare opportuni dispositivi di protezione individuale, ad esempio indumenti protettivi, apparecchi per la respirazione autonoma, guanti termoisolanti, occhiali di sicurezza ecc.

2 – Trasformazione allo stato fuso

La trasformazione allo stato fuso di resine fluoropolimeriche a temperature eccessivamente elevate, oppure la loro esposizione per tempi prolungati alle temperature di lavorazione, può causarne la decomposizione. Si possono così generare dei gas, con sviluppo di pressioni sufficienti a causare un "contraccolpo" (blow-back) verso il canale di alimentazione. In mancanza di sfiati per questi gas, come in alcune apparecchiature per lo stampaggio a compressione, le pressioni possono raggiungere valori tali da causare la rottura di parti metalliche o anche il ferimento del personale nelle vicinanze della macchina. Per le apparecchiature di lavorazione è necessario usare materiali resistenti alla corrosione, a causa delle proprietà corrosive dei fusi ad alta temperatura. Per informazioni specifiche sulle macchine, contattare il fornitore di materiali. Quando una resina fluoropolimerica allo stato fuso inizia a scurirsi, la variazione di colore indica che la degradazione termica ha avuto inizio. Se un operatore ritiene che questo processo sia in atto, si dovrebbe diminuire la temperatura (a zone) e rimuovere la resina dalla macchina. Le resine fluoropolimeriche devono essere lavorate con attrezzature dotate di sistema di controllo della temperatura accurato e affidabile. Le oscillazioni nei valori di temperatura non dovrebbero eccedere $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

3 – Estrusione in pasta

La lavorazione del PTFE sotto forma di dispersioni coagulate/resine in polvere richiede che l'estrusione avvenga mediante un procedimento particolare, comunemente chiamato estrusione in pasta. La resina viene miscelata con un lubrificante, normalmente una frazione volatile del petrolio. L'utilizzo di liquidi

combustibili e infiammabili a punto di infiammabilità relativamente basso comporta un rischio significativo di incendio ed esplosione. È opportuno utilizzare recipienti elettricamente conduttivi, e le apparecchiature devono essere messe a terra per minimizzare le sorgenti di accensione. Inoltre, i solventi rappresentano spesso un rischio per la salute a causa della possibilità di inalazione e/o contatto con la pelle connessa con il loro uso. È necessario adottare adeguate precauzioni per la sicurezza nell'uso, immagazzinamento e movimentazione delle resine fluoropolimeriche contenenti lubrificanti a base di solventi, e osservare le raccomandazioni del fornitore dei solventi. La rimozione del lubrificante dopo l'estrusione può avvenire in un forno discontinuo di essiccazione separato, oppure in un forno continuo in linea con l'estrusore. È indispensabile adottare appropriate precauzioni per minimizzare il rischio di formazione di miscele esplosive di lubrificante ed aria, e per prevenire la combustione. Nel caso di operazioni in linea, il forno di essiccazione è immediatamente seguito da un forno di sinterizzazione ad alta temperatura, ed esiste la possibilità che, a causa di operazioni scorrette, vapori infiammabili vengano convogliati verso la zona di sinterizzazione, dove è quasi certo che si infiammino. La disponibilità di apparecchiature antincendio è essenziale. Per incendi di piccole dimensioni, gli estintori portatili a biossido di carbonio sono solitamente adeguati, ma è opportuno anche installare un dispositivo permanente che, in caso di incendi più estesi, possa rapidamente riempire il forno con biossido di carbonio. Per la ventilazione delle fasi di essiccazione e sinterizzazione valgono le stesse precauzioni descritte nella prima parte di questo paragrafo, relativamente al funzionamento dei forni di sinterizzazione nell'ambiente di lavoro.

4 – Rivestimento/impregnazione

La lavorazione delle dispersioni acquose di fluoropolimeri richiede normalmente una fase di riscaldamento per l'eliminazione dell'acqua e dei tensioattivi, prima della sinterizzazione del polimero. Alcuni tensioattivi e i loro prodotti di degradazione sono infiammabili, e possono risultare irritanti o avere altri effetti negativi sulla salute. Il forno utilizzato per la rimozione di queste sostanze deve essere provvisto

di ventilazione forzata, per impedire l'accumulo di vapori pericolosi. Nei forni è inoltre possibile l'accumulo di quantità consistenti di prodotti di decomposizione. Durante la loro rimozione è indispensabile indossare un equipaggiamento protettivo adeguato. Per maggiori informazioni, contattare il fornitore delle dispersioni. Alcuni sistemi di rivestimento possono contenere, oltre alle resine fluoropolimeriche, anche solventi organici, costituiti talora da liquidi combustibili e infiammabili a punto di infiammabilità relativamente basso, che rappresentano quindi un potenziale rischio di incendio ed esplosione. Inoltre, i solventi costituiscono spesso un rischio per la salute a causa della possibilità di inalazione e/o contatto con la pelle, connessi con il loro uso. Si devono adottare adeguate precauzioni per la sicurezza nell'uso, stoccaggio e movimentazione delle resine fluoropolimeriche contenenti mezzi di dispersione o additivi, seguendo le raccomandazioni del fornitore. Dispersioni di fluoropolimeri sono realizzate mediante l'impiego di agenti coadiuvanti per la loro lavorazione (Fluoropolymers Processing Aids, FPA). Nella maggior parte dei casi questi agenti coadiuvanti sono presenti solo in tracce.

5 – Lavorazione meccanica

Levigare, tranciare e lavorare con macchine utensili manufatti realizzati con fluoropolimeri sono operazioni quotidiane nelle officine dei produttori. È possibile applicare tutte le normali tecniche di lavorazione ad alta velocità, a patto che gli utensili siano ben affilati. Per incrementare produttività e qualità si consiglia l'uso di refrigeranti, utili per controllare eventuali fenomeni di surriscaldamento senza ricorrere a particolari dispositivi di ventilazione. La polvere generata dalla lavorazione meccanica di prodotti realizzati in resine fluoropolimeriche è generalmente considerata una "polvere irritante". I limiti occupazionali di esposizione normalmente raccomandati sono di $10\text{mg}/\text{m}^3$ per le polveri totali, e di $5\text{mg}/\text{m}^3$ per le polveri respirabili. Tuttavia, la lavorazione di manufatti realizzati con resine contenenti cariche, pigmenti, o altri additivi può produrre polveri pericolose a causa della presenza di queste sostanze. Per ulteriori informazioni sugli additivi, rivolgersi al fornitore o consultare la Scheda di sicurezza.

6 – Saldatura

Durante la saldatura di parti realizzate in fluoropolimeri è necessario osservare particolari precauzioni. Questo processo genera quantità significative di fluoro di idrogeno. Oltre a proteggere completamente gli occhi e la pelle, è indispensabile adottare adeguate misure di protezione delle vie respiratorie, il che può comportare l'uso di un'attrezzatura per la respirazione autonoma.

7 – Saldatura e sverniciatura a caldo di metalli rivestiti con fluoropolimeri

I fluoropolimeri vengono largamente usati nel campo dell'isolamento elettrico. In molti casi, la saldatura o l'uso di un elemento riscaldato per rimuovere l'isolamento o il rivestimento da un substrato metallico sono operazioni di routine. Gli effetti combinati di temperatura, quantità di resina, tempo di esposizione e condizioni di ventilazione rappresentano un fattore importante per il benessere e la sicurezza dei lavoratori. Si raccomanda caldamente l'uso di cappe chimiche locali, come descritto nel paragrafo sulla ventilazione. L'applicazione diretta di saldatori ad arco e di torce con temperature superiori a 400°C può rapidamente azzerare i vantaggi derivanti dall'impiego di parti realizzate in fluoropolimeri. Durante queste operazioni si sviluppano fumi tossici e, prima di effettuarle, è consigliabile rimuovere tutte le parti in fluoropolimeri.

8 – Pulizia e manutenzione delle apparecchiature di processo

La pulizia e la manutenzione dei componenti delle apparecchiature di processo (stampi, batterie di filtri, viti, ecc.) può implicare la pirolisi di residui di polimeri. Quanto più polimero possibile deve essere rimosso (ad esempio con una spazzola in ottone) prima di distruggerlo completamente. È consigliabile progettare cappe adeguate, in grado di eliminare completamente i gas e le polveri derivanti da questi procedimenti. Per maggiori informazioni sulla ventilazione, consultare il Capitolo IV.

Strumenti di processo e forni possono essere considerati come spazi ristretti e possono essere richieste speciali procedure prima di consentire l'accesso al personale per la pulizia.

9 – Perdite accidentali

Le perdite accidentali di fluoropolimeri durante la lavorazione devono essere pulite immediatamente, ed è indispensabile adottare misure adeguate per evitare che si formi una superficie scivolosa. Nelle aree dove avviene normalmente la manipolazione delle resine fluoropolimeriche è possibile ad esempio posare pavimentazioni e gradini antiscivolo. Superfici scivolose nelle zone di calpestio e di lavoro rappresentano un fattore di rischio aggiuntivo.

Capitolo IV

Igiene occupazionale

1 – Ventilazione

Come la maggior parte dei polimeri, le resine possono rilasciare quantità minime di gas residui anche a temperatura ambiente. Quindi, come buona norma di igiene occupazionale, i contenitori delle resine dovrebbero essere aperti e utilizzati solo in aree ben ventilate. Il personale deve essere istruito su come minimizzare l'esposizione durante l'apertura e la chiusura dei contenitori. La ventilazione è indispensabile nel corso di operazioni di lavorazione a caldo in cui possono svilupparsi fumi, ad esempio essiccazione, estrusione o sinterizzazione. Inoltre, può essere necessaria per alcune operazioni "a freddo" come: rivestimento a spruzzo, miscelazione, levigatura o lavorazione meccanica ad alta velocità, per rimuovere aerosol, nebbie e polveri. È opportuno selezionare sistemi di aspirazione adeguati ai processi e alle condizioni locali. Per attività specifiche possono essere disponibili soluzioni brevettate, ad esempio cabine di verniciatura a spruzzo e cappe chimiche e, ove possibile, queste dovrebbero uniformarsi agli standard applicabili. In altre situazioni i sistemi di ventilazione per estrazione locale devono essere progettati appositamente per un particolare processo. In entrambi i casi, i sistemi di ventilazione devono sempre essere progettati o realizzati da specialisti della ventilazione per estrazione. La progettazione della cappa aspirante, del sistema di canalizzazione e del ventilatore deve basarsi su una buona conoscenza delle emissioni in gioco. Si devono valutare le condizioni ambientali o relative al processo che potrebbero influenzare le emissioni, oppure causare emissioni secondarie. Sarà opportuno specificare la velocità di aspirazione desiderata al punto di emissione, necessaria per garantire un controllo adeguato. Questa è in relazione alla velocità di emissione, e ad eventuali altri movimenti o correnti

d'aria associati. Una buona progettazione della cappa (aperture, ventilazione ai bordi, estrazione anulare, cabine e armadi ventilati) è importante per eliminare efficientemente i gas prodotti, e dovrebbe tener conto di tutte le caratteristiche delle emissioni. Le cappe più efficaci sono quelle che racchiudono o isolano le emissioni. Al diminuire del livello di isolamento, aumenta la quantità d'aria richiesta. È necessario determinare il volume di estrazione necessario per assicurare una velocità adeguata al punto di emissione. Questo calcolo può essere effettuato mediante formule pubblicate in letteratura. Le canalizzazioni, il ventilatore e i filtri per l'aria possono inoltre essere dimensionati correttamente in funzione del volume di estrazione richiesto. I fornitori di resine possono suggerire ulteriori idee e fornire informazioni sulla progettazione di questi elementi.

Come già descritto in questa guida, durante la lavorazione di resine fluoropolimeriche possono essere generati gas tossici. Si consiglia ai responsabili del processo di lavorazione di assicurare un degassaggio sufficiente del prodotto prima della sua ulteriore manipolazione come prodotto finito.

2 – Dispositivi di protezione individuale

Alle temperature di lavorazione, la massa di fluoropolimero fuso può causare gravi ustioni: durante le operazioni è quindi necessario utilizzare dispositivi di protezione adeguati, tra cui occhiali di sicurezza, guanti, e protezioni per le braccia. Evitare di indossare gioielli. Se la presenza di polveri è inevitabile quando si manipolano polveri di resine fluoropolimeriche, o durante la lavorazione con macchine utensili, indossare respiratori o maschere antipolvere. Per informazioni specifiche, consultare la Scheda di sicurezza materiali fornita dal produttore. Lavorando o manipolando

composti cui sono state aggiunte cariche, oltre alle maschere antipolvere può essere opportuno indossare protezioni per gli occhi e guanti. Le dispersioni di fluoropolimeri contengono agenti bagnanti che non devono venire a contatto con la pelle. Per evitare tale rischio, quando si manipolano questi prodotti è indispensabile utilizzare guanti e altri indumenti protettivi. L'applicazione di rivestimenti a spruzzo deve essere effettuata in cabine dotate di dispositivi adeguati. In funzione dell'efficienza di questi sistemi, agli operatori può essere richiesto di utilizzare anche maschere, respiratori e guanti. È opportuno che la cabina di verniciatura sia provvista di un bagno ad acqua per la precipitazione della nebbia. Consultare il Capitolo VI per informazioni sullo smaltimento.

3 – Igiene personale

Durante il normale addestramento del personale è importante ribadire che è proibito portare con sé o consumare prodotti del tabacco nei luoghi di lavoro. Fumare tabacco contaminato con dosi anche minime di resine fluoropolimeriche può causare la “febbre da fumi di polimeri”, per inalazione degli effluenti. Consultare il paragrafo “Rischi per la salute durante la lavorazione a caldo” nel Capitolo II. Per evitare che tracce di polveri di resine fluoropolimeriche si diffondano al di fuori degli ambienti di lavoro attraverso gli indumenti, è opportuno che il personale riponga i propri indumenti da lavoro separatamente dagli abiti normali (in un armadietto a doppio scomparto, o in spogliatoi separati). Il personale deve avere a disposizione locali adeguati per lavarsi, il cui uso deve essere opportunamente sottolineato. Nell'Appendice C sono riportate ulteriori linee guida per la manipolazione di prodotti in dispersione.

Capitolo V

Rischio di incendio e di esplosione

1 – Caratteristiche di combustione

Le temperature di autocombustione dei prodotti solidi in PTFE, misurate secondo la norma ASTM D 1929 sono comprese tra 500°C e 560°C, e risultano quindi molto superiori a quelle dei materiali capaci di sostenere la combustione quando la sorgente di accensione viene rimossa. Per confronto, le temperature di autocombustione di materiali contenenti cellulosa come legno, carta, cartone ecc. sono comprese tra 240°C e 245°C. Tutti i test di incendio e di infiammabilità dimostrano che i fluoropolimeri sono tra le materie plastiche più difficilmente infiammabili. Se si avvicina una fiamma a uno di questi polimeri, la superficie prende fuoco perché si sviluppano prodotti di decomposizione gassosi: se la fiamma viene allontanata, la combustione si arresta. Durante la combustione di fluoropolimeri il fumo generato è molto ridotto, o addirittura assente. Si deve tuttavia evitare l'inalazione di fumi derivanti dalla combustione di qualsiasi tipo di materiale, inclusi i fluoropolimeri. La bassissima infiammabilità dei fluoropolimeri perfluorurati è indicata anche dal loro indice limite di ossigeno (LOI), misurato secondo la norma ASTM D 2863. L'indice di ossigeno rappresenta la concentrazione minima di ossigeno, in una miscela di ossigeno e azoto, sufficiente a mantenere la combustione con fiamma di un dato materiale. L'indice LOI per polimeri perfluorurati come PTFE, PFA e FEP è maggiore del 95%. Per polimeri non perfluorurati, l'indice LOI è compreso tra 30% e 60% in funzione della struttura molecolare, e risulta così paragonabile al valore approssimativo di 20% tipico di prodotti contenenti cellulosa. Il PTFE, in normali condizioni di fabbrica, non forma nubi di polveri infiammabili. Il PTFE e altri fluoropolimeri in polvere rientrano nella classe di esplosione delle polveri STO.

2 – Tossicologia relativa a incendi e combustione

Generalmente i fluoropolimeri rappresentano un componente minore di varie strutture. La loro temperatura di accensione è molto elevata in confronto alla maggior parte dei composti organici, e difficilmente mantengono una fiamma. Ciò rende improbabile che i fluoropolimeri vengano di per sé coinvolti in un incendio. Tuttavia, quando si valutano le potenziali conseguenze sulla salute provocate dall'esposizione a prodotti di combustione, è importante prendere in esame le caratteristiche di tutti i materiali presenti. Se i fluoropolimeri vengono interessati da un incendio, emettono gas e vapori nocivi come fluoruro di idrogeno, fluoruro di carbonile, monossido di carbonio, fluoropolimeri a basso peso molecolare e polveri. La tossicologia dei prodotti di combustione è stata approfonditamente studiata, dimostrando che le polveri, in particolari condizioni di laboratorio, possono risultare altamente tossiche. Una valutazione più dettagliata della tossicologia della combustione dei fluoropolimeri è riportata nell'Appendice D. In una situazione di incendio reale, è poco probabile che i fluoropolimeri presenti contribuiscano alla tossicità generale dei prodotti di combustione mediante i prodotti di degradazione termica normalmente previsti (ad esempio il fluoruro di idrogeno), né che forniscano il contributo prevalente alla tossicità generale a causa della produzione di sostanze altamente tossiche.

3 – Agenti estinguenti

Tutti gli agenti estinguenti come acqua, anidride carbonica, polvere, schiuma, sono adatti ad essere impiegati in caso di incendi che interessino fluoropolimeri.

È preferibile usare gli agenti più opportuni in base ai materiali circostanti, all'ubicazione dell'incendio e al suo stadio di sviluppo. Per incendi localizzati, l'agente estinguente più indicato è l'acqua.

4 – Protezione antincendio

I fluoropolimeri sono scarsamente infiammabili e di per sé non mantengono la fiamma, pertanto non favoriscono in alcun modo l'innesco o la propagazione del fuoco. Tuttavia, se coinvolti in un incendio, possono decomporsi e contribuire così alla tossicità dei gas che si sviluppano. Il Capitolo II e l'Appendice D riportano maggiori informazioni su questo argomento. È quindi importante adottare le normali misure antincendio industriali negli stabilimenti dove avviene la lavorazione di fluoropolimeri, per ridurre tali rischi. Poiché la possibilità dell'innesco e della propagazione di un incendio non può mai essere completamente esclusa, è opportuno informare le competenti autorità locali circa la natura chimica dei gas presenti. Nell'eventualità di un incendio, i Vigili del fuoco dovrebbero essere a conoscenza della possibile presenza di gas tossici e corrosivi. È sempre necessario indossare apparecchi per la respirazione autonoma quando si spegne un incendio o mentre si effettuano operazioni di pulizia in presenza di emissioni dovute al fuoco. È inoltre indispensabile adottare misure atte ad impedire l'esposizione della popolazione. In caso di esposizione a tali sostanze, può essere necessario effettuare trattamenti dovuti all'inalazione di fluoruro di idrogeno o altri prodotti di decomposizione, oppure al contatto della pelle con fluoruro di idrogeno. È indispensabile che i pompieri e le loro attrezzature siano decontaminati con lavaggi con acqua dopo esposizione al fuoco e al fumo.

5 – Protezione contro le esplosioni

Nel processo di estrusione in pasta vengono normalmente impiegati lubrificanti infiammabili. È necessario prendere in considerazione il rischio di incendio o di esplosioni dovuto alla formazione di miscele infiammabili di vapori ed aria. Analogamente, per i composti di polveri di PTFE contenenti polveri metalliche e di carbone, è necessario adottare misure atte a prevenire l'accumulo di cariche statiche qualora, durante operazioni come la miscelazione, esista la possibilità di formazione di miscele polvere/aria.

6 – Rischi specifici dei fluoropolimeri in combinazione con materiali in polvere

Le resine fluoropolimeriche finemente macinate possono risultare altamente combustibili in presenza di varie polveri metalliche fini. Alcuni metalli in polvere fine (ad esempio bronzo, alluminio) mescolati con PTFE in polvere, se sottoposti a temperature elevate (superiori a 370°C circa) possono reagire violentemente, causando incendi e/o esplosioni. Questi possono essere innescati anche da eventuali reazioni esotermiche alle temperature di sinterizzazione. Altri materiali fluoropolimerici possono reagire a temperature maggiori o minori. Tra i materiali conosciuti come catalizzatori di queste reazioni vi sono la silice, il carburo di silicio, il biossido di titanio, alcuni composti metallici e fibre o sfere di vetro, ma è possibile che ne esistano altri. Per maggiori informazioni, contattare i fornitori di materie prime.

Capitolo VI

Effetti ambientali, riciclaggio e smaltimento

1 – Effetti ambientali

Né i fluoropolimeri né alcuno dei loro prodotti di decomposizione rappresentano un pericolo per la fascia di ozono e, di conseguenza, non sono soggetti ad alcun tipo di restrizione secondo i termini del Protocollo di Montreal, degli US Clean Air Act Amendments (1993) e loro disposizioni riguardo all'etichettatura, e neppure secondo le proposte di legge formulate nell'ambito dell'Unione Europea. Il clorodifluorometano (HCFC22) è usato come materia prima nella produzione del monomero principale TFE, impiegato per la fabbricazione di fluoropolimeri. Questa sostanza presenta un potenziale di riduzione dell'ozono (ODP) pari a meno di 1/20 rispetto a quello di riferimento del trifluoroclorometano (CFC11). Il Protocollo di Montreal e le disposizioni successive, riguardanti il controllo delle sostanze che riducono l'ozono, riconoscono che le sostanze utilizzate come materia prima nell'industria chimica e distrutte nel corso dei processi vengono effettivamente eliminate dall'ambiente. Se usate in tal modo, il loro potenziale di riduzione dell'ozono risulta pari a zero. Per questo motivo il Protocollo di Montreal le esclude esplicitamente dalla normativa. Il regolamento europeo sulle sostanze che riducono la fascia di ozono (Regolamento (EC) N. 1005/2009 del 16 Settembre 2009) ammette l'utilizzo degli HCFC come materia prima, senza limitazioni (articolo 7). La materia prima è definita come "ogni sostanza controllata o nuova sostanza sottoposta a trasformazione chimica mediante un processo a seguito del quale la sua composizione d'origine è totalmente modificata e le cui emissioni sono trascurabili".

2 – Riciclaggio e smaltimento

Tutti i tipi di fluoropolimeri possono essere riciclati. Dato che i fluoropolimeri sono resine inerti, qualora la separazione dagli altri materiali non risulti pratica, possono essere smaltiti in discarica. Se invece si sceglie l'incenerimento, tale operazione di smaltimento deve essere condotta utilizzando inceneritori autorizzati (vedi di seguito).

Laddove possibile, gli scarti di polimeri derivanti dalla lavorazione di resine fluoropolimeriche dovrebbero essere sempre riciclati. Questa operazione può essere effettuata direttamente dai produttori o, più comunemente, su vasta scala, da multinazionali specializzate nel riciclaggio. Attualmente i composti contenenti cariche quali fibra di vetro, carbonio o bronzo sono riciclabili in misura minore rispetto ai fluoropolimeri privi di cariche, ma sono allo studio nuovi sbocchi per i composti riciclati. In Appendice E è riportato un elenco di alcune delle maggiori aziende che si occupano di riciclaggio. Poiché i fluoropolimeri sono impiegati prevalentemente per piccoli componenti di manufatti più grandi, solitamente risulta poco conveniente separare, decontaminare e recuperare le piccole quantità di polimeri utilizzati. La presenza di fluoropolimeri non costituisce comunque un impedimento al riciclaggio del componente principale. Ad esempio, articoli in acciaio cui sono associate moderate quantità di fluoropolimeri possono venire nuovamente fusi, recuperando il metallo. Scarti industriali di fluoropolimeri possono essere smaltiti in discarica, in ottemperanza alla normativa locale. I fluoropolimeri risultano neutri dal punto di vista ambientale, e particolarmente adatti per essere smaltiti in discarica in quanto sono inerti, termoresistenti, non contengono sostanze nocive che possano disperdersi nell'ambiente e non emettono gas. Il sistema più usato

per lo smaltimento delle dispersioni acquose di fluoropolimeri consiste nel separare i solidi dai liquidi per precipitazione e decantazione o filtrazione. I solidi secchi possono a loro volta essere smaltiti in discarica o inceneriti, secondo quanto prescritto dalla normativa locale. Il filtrato liquido può essere scaricato in un sistema delle acque reflue, in ottemperanza alla normativa o alle autorizzazioni locali. Scarti industriali di fluoropolimeri contenenti additivi quali solventi, primer o diluenti devono essere considerati rifiuti speciali. Per ulteriori informazioni circa la normativa vigente in materia di smaltimento dei rifiuti, è consigliabile rivolgersi alle competenti autorità locali. I fluoropolimeri possono essere inceneriti presso inceneritori speciali, ad una temperatura minima di 800°C. Misure di controllo, ad esempio abbattimento ad umido mediante soluzioni alcaline, possono rendersi necessarie per mantenere le emissioni di fluoruro di idrogeno entro i limiti prescritti dalla normativa locale o nazionale. Solitamente il limite fissato per tale sostanza è pari a 1 o 2mg/m³. Questo metodo di smaltimento risulta particolarmente indicato quando il fluoropolimero è un componente di un articolo di dimensioni maggiori. L'incenerimento può non essere opportuno per alcuni tipi di composti, in quanto spesso esistono limiti molto restrittivi per le emissioni di metalli pesanti dagli inceneritori.

3 – Riciclaggio degli imballaggi

I contenitori e i fusti usati per la fornitura di gradi solidi di resine fluoropolimeriche possono essere riutilizzati per altri prodotti entro i loro limiti di lavoro sicuro, ma è essenziale assicurarsi che all'interno non rimanga alcuna traccia di polvere di resina. In caso contrario, vi è il rischio che qualcuno, riutilizzando il contenitore, trasferisca della polvere su prodotti del tabacco, e contragga quindi la “febbre da fumi di polimeri” (vedi il paragrafo “Rischi per la salute durante la lavorazione a caldo” nel Capitolo II). Anche i contenitori usati per la fornitura di dispersioni acquose di fluoropolimeri possono essere riutilizzati, ma è indispensabile lavarli accuratamente per eliminare tutte le tracce della dispersione. Le acque di lavaggio dei contenitori possono essere scaricate in un sistema di acque reflue, in ottemperanza alla normativa o alle autorizzazioni locali. Esistono piani di raccolta e riciclaggio sia per i contenitori in vetro che per quelli in pannello di fibra. Per maggiori informazioni, contattare il fornitore di fluoropolimeri.

Capitolo VII

Contatto con sostanze alimentari

Per la loro inerzia chimica e resistenza alle alte temperature, i fluoropolimeri sinterizzati sono particolarmente adatti per l'utilizzo a contatto con gli alimenti. In Europa il quadro normativo 1935/2004 copre tutti i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con gli alimenti. Il regolamento prevede che i materiali e gli oggetti devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione affinché, in condizioni normali o prevedibili, essi non trasferiscano ai prodotti alimentari loro componenti in quantità tale da: mettere in pericolo la salute umana, modificare in modo inaccettabile la composizione dei prodotti alimentari, o causare il deterioramento delle caratteristiche organolettiche.

I materiali e gli oggetti che entrano in contatto con gli alimenti sono disciplinati dal regolamento (CE) n. 10/2011 e suoi emendamenti, conosciuto come "Plastics Implementing Measure" (PIM). Ai sensi del presente regolamento gli articoli in plastica ed i materiali destinati a venire a contatto con gli alimenti devono avere tutti i loro monomeri e le sostanze di partenza, così come i loro additivi, elencati nella lista dell'Unione Europea delle sostanze autorizzate, di cui all'allegato I del regolamento (CE) n. 10 / 2011 e sono tenuti a rispettare il limite di migrazione totale e/o specifico riportato, per le sostanze autorizzate che sono usate per la produzione del polimero.

E' responsabilità del fornitore del prodotto finito quella di garantire il rispetto di questi limiti. (Dal 1° gennaio 2010, l'elenco degli additivi di cui alla direttiva 2002/72/CE relativa ai materiali e oggetti di plastica destinati a venire a contatto con gli alimenti è diventato un elenco positivo). Il Regolamento (CE) n. 10/2011 è applicabile dal 1° maggio 2011 e abroga la direttiva 2002/72/CE e suoi emendamenti. Il presente

regolamento non si applica per i rivestimenti di sostanze non di plastica.

Ci sono solo alcuni Paesi (Germania, Paesi Bassi e USA) che hanno specifiche normative o raccomandazioni per i rivestimenti in resine fluoropolimeriche. In entrambi i casi il rispetto della normativa dipende dalla famiglia e dal grado di polimero utilizzato. Di conseguenza, è opportuno che gli utenti si rivolgano ai produttori per ulteriori informazioni. Si tratta di un'area molto complessa della legislazione europea, in continua evoluzione. È importante che i produttori di articoli destinati al contatto con sostanze alimentari si rivolgano ad esperti per aggiornamenti sulle ultime novità in materia. In caso di esportazione verso gli USA, si noti che la US Food and Drug Administration ha autorizzato l'uso di molti fluoropolimeri a contatto con i cibi. Le disposizioni principali in materia di resine fluorurate sono la CFR 21 § 177.1380, § 177.1550 e § 177.2510. Tuttavia gli additivi che non sono parte essenziale del processo di polimerizzazione devono essere autorizzati secondo una regolamentazione appropriata in materia di additivi alimentari, come la CFR 21 § 175.300 o CFR 21 parte 178, ovvero essere soggetti ad autorizzazioni precedenti, notifica di contatto con alimenti, ovvero essere classificati GRAS ("generally recognised as safe", generalmente innocui), ovvero non essere ragionevolmente in grado di diffondersi entro i cibi. Per maggiori informazioni sull'argomento, consultare il fornitore.

Capitolo VIII

Applicazioni mediche

Storicamente i fluoropolimeri sono stati sviluppati per applicazioni industriali. Tuttavia, a causa delle loro eccellenti proprietà, nel corso del tempo hanno trovato impiego anche in un'ampia gamma di applicazioni mediche. Sono state elaborate numerose apparecchiature contenenti fluoropolimeri. Vari tipi di tubi, piccoli e grandi, in PTFE, articoli di piccole dimensioni e pellicole varie vengono impiegati principalmente per usi di breve durata. Tuttavia, in base alle nostre conoscenze, nessun fabbricante di fluoropolimeri ha mai sviluppato un prodotto in questo materiale per specifico uso medico. Non esistono disposizioni generali che autorizzino l'uso delle resine fluoropolimeriche in campo medico: ogni specifico prodotto medico deve essere sottoposto alle autorità competenti per approvazione. È indispensabile che i fabbricanti di questo tipo di articoli compiano accurate ricerche nella letteratura medica ed eseguano prove per stabilire se il

fluoropolimero è adatto all'uso previsto. Essi devono ottenere tutte le autorizzazioni necessarie da parte degli enti competenti relativamente al prodotto medico che intendono realizzare, incluse quelle per le materie prime. Nella letteratura medica si rinven- gono sia casi di successo, in cui è stato possibile salvare delle vite umane, sia esempi di dispositivi inadeguati. Negli stati membri dell'Unione Europea è necessario osservare le direttive comunitarie sui dispositivi medici, oltre alla legislazione nazionale in materia. I produttori di fluoropolimeri aderenti alla PlasticsEurope adottano politiche restrittive per quanto riguarda la vendita dei loro prodotti per applicazioni mediche. Prima di investire risorse nella valutazione e nelle domande di autorizzazione di un dispositivo medico contenente un fluoropolimero, è consigliabile consultare i fornitori per assicurarsi continuità nell'approvvigionamento del materiale.

Appendice A

Indirizzi dei produttori di fluoropolimeri aderenti alla PlasticsEurope

AGC CHEMICAL EUROPE, LIMITED

Hillhouse Int., P.O. Box 4
Thornton Cleveleys
Lancashire
FY5 4QD
Regno Unito
Centralino: +44 (1253) 861975
Numero Fax: +44 (1253) 861950
Sito web: www.agcce.com
Email: Info@agcce.com

ARKEMA

Rue d' Estienne d'Orves
92705 Colombes CEDEX
Francia
Centralino: +33 (1) 49 00 80 80
Numero Fax: +33 (1) 49 00 83 96
Sito web: www.arkema.com

Guest member:

DAIKIN CHEMICAL EUROPE

Immermannstrasse 65D
40210 Düsseldorf
Germania
Centralino: +49 211 179 22 50
Numero Fax: +49 211 164 0732
Sito web: www.daikinchem.de
www.daikin.com

DUPONT DE NEMOURS INTERNATIONAL

2, Chemin du Pavillon
P.O. Box 50 CH-1218
Le Grand-Saconnex (Genève)
Svizzera
Centralino: +41 (22) 717 51 11
Numero Fax: +41 (22) 717 51 09
Sito web: www.dupont.com

DYNEON GmbH

Industrieparkstrasse 1
84508 Burgkirchen
Germania
Centralino: +49(0)8679-74709
Numero Fax: +49(0)8679-3992
Sito web: www.dyneon.com
www.dyneon.eu

HEROFLON S.R.L.

Via A de Gasperi 4
25060 Colleferato (Brescia)
Italia
Centralino: +39 030 25 20 211
Numero Fax: +39 030 25 11 495

SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.p.A

Via Lombardia 20
20021 Bollate (Milano)
Italia
Centralino: +39 (02) 38 35 1
Numero Fax: +39 (02) 38 35 26 14
Sito web: www.solvaysolexis.com

Appendice B

Dichiarazione APME sulla tossicologia del monomero TFE: effetti sulla sicurezza dei fluoropolimeri durante l'uso

È stato dimostrato che il tetrafluoroetilene (TFE) causa il cancro in ratti e topi esposti a concentrazioni relativamente elevate di vapori di TFE durante tutta la loro vita. Sono stati osservati vari tipi di tumori ai reni, al fegato e al sistema ematopoietico. Studi di comparazione tra il metabolismo del TFE negli uomini e negli animali hanno suggerito che, per gli uomini, il rischio di sviluppare uno di questi tumori è minore rispetto a ratti e topi. Attualmente è in corso uno studio epidemiologico multicentrico cui partecipano i maggiori produttori di TFE. Il TFE è usato come componente elementare per la produzione di materiali plastici solidi, come il PTFE e altri fluoropolimeri, che vengono normalmente venduti sotto forma di polveri, granuli o dispersioni acquose a specialisti di processo che li trasformano in prodotti finiti.

Prove effettuate su fluoropolimeri solidi venduti dai produttori di PTFE agli specialisti di processo non hanno rilevato presenza di TFE residuo. Le dispersioni acquose possono contenere tracce (inferiori a 1 ppm) di TFE residuo. Lavorazioni di fluoropolimeri ad alta temperatura possono generare bassi livelli di TFE. Tuttavia, una ventilazione efficace, attualmente richiesta per prevenire danni acuti alla salute, come la febbre da fumi di polimeri o l'esposizione ad HF, è sufficiente ad evitare qualsiasi rischio di esposizione al TFE.

Analisi sui manufatti non hanno evidenziato livelli rilevabili di TFE: ciò vale per articoli prodotti sia a partire da fluoropolimeri solidi sia da dispersioni acquose, nelle condizioni di lavorazione normalmente raccomandate.

Appendice C

Sicurezza nella manipolazione di dispersioni di fluoropolimeri

I rischi di manipolazione delle dispersioni di fluoropolimeri sono principalmente determinati dal tensioattivo stabilizzante utilizzato nel prodotto. Si prega di fare riferimento alle singole schede di sicurezza per le specifiche informazioni sulla manipolazione. In generale è consigliabile evitare il contatto con la pelle e con gli occhi ed evitarne l'ingestione.

Per la lavorazione di dispersioni di fluoropolimeri riferirsi ai capitoli II e III riguardanti la decomposizione termica di fluoropolimeri.

Non scaricare le dispersioni nei laghi, nei fiumi o nei corsi d'acqua. Lo smaltimento in acqua produrrà un aspetto lattiginoso. La componente fluoropolimerica non è tossica. I tensioattivi stabilizzanti hanno diversi profili di ecotossicità e gli utilizzatori devono contattare i loro fornitori per ricevere informazioni più dettagliate sulla eventuale ecotossicità dei loro prodotti. I metodi preferiti per lo smaltimento sono discussi nel Capitolo VI.

Ausili per la polimerizzazione dei Fluoropolimeri

Nelle precedenti edizioni di questa guida, l'Appendice C ha trattato la manipolazione delle dispersioni di fluoropolimeri contenenti ausili di polimerizzazione, quali tensioattivi fluorurati come perfluorooctanoato di ammonio e di sodio.

Le aziende produttrici, membri di PlasticsEurope hanno implementato tecnologie per ridurre in modo significativo questi prodotti ausiliari per la polimerizzazione nei loro prodotti di dispersione. Perciò, per le dispersioni fornite dai membri di PlasticsEurope non sono più richieste specifiche misure di sicurezza dovute ai prodotti ausiliari di polimerizzazione. Tuttavia, esistono dispersioni offerte da produttori esterni a PlasticsEurope che non hanno applicato queste tecnologie. Se si utilizzano tali prodotti, si dovrebbero contattare i relativi fornitori per le istruzioni appropriate di manipolazione sicura.

Appendice D

Tossicità per inalazione dei prodotti di combustione del PTFE e dei perfluoropolimeri analoghi

Sono stati condotti un considerevole numero di studi volti a investigare la tossicità dei prodotti di combustione/degradazione termica del PTFE.

Prima del 1982, si riteneva che i prodotti principali, tra cui il fluoruro di idrogeno e il fluoruro di carbonile, fossero i responsabili degli effetti tossici osservati su ratti esposti ai prodotti di combustione sviluppati dal PTFE, per i quali la tossicità era risultata circa dieci volte maggiore rispetto a quella dei prodotti di combustione del legno. Tuttavia nel 1982 Levin et al., utilizzando il nuovo metodo di prova su piccola scala per misurare la tossicità dei prodotti di combustione sviluppato dal National Bureau of Standards, rilevarono tossicità singolarmente elevate nel corso di prove sul PTFE. Per i prodotti del PTFE, fu infatti osservato un valore di concentrazione letale media (LC₅₀) pari a 0.045mg/l, rispetto ad un valore di 20-40 mg/l per un campione standard di legno (abete Douglas). Questo risultato inatteso non poteva essere spiegato solo in base ai prodotti di combustione previsti, e portò ad approfondite ricerche su questo fenomeno da parte di numerosi laboratori. Alla conferenza Interflam '90 fu presentata una serie di valutazioni emerse da queste ricerche (Purser, 1990, Fardell, 1990; Clarke van Kuijk, et al., 1990a; Clake, Seidel, et al., 1990b) che, insieme a molte altre pubblicazioni (Warheit et al., 1990; Lee and Seidel, 1991), forniscono una spiegazione interessante dell'estrema tossicità associata esclusivamente ai prodotti di degradazione termica del PTFE e di polimeri perfluorurati analoghi. In breve, esistono alcuni parametri critici essenziali per l'espressione di questa estrema tossicità. La degradazione termica deve avvenire in assenza di fiamma. La progettazione dell'esperimento deve tener conto del ricircolo dei

fumi sviluppati attraverso l'area di combustione, come nell'apparecchio del National Bureau of Standards, o dell'esposizione rapida a fumi appena generati, come descritto da Warheit et al., (1990). La fase particolato dei prodotti di degradazione è chiaramente imputabile, particolarmente in relazione alle dimensioni delle particelle sviluppate. Quando i fumi vengono generati in un intervallo di temperatura compreso all'incirca tra 450 e 800°C, le particelle emesse sono molto fini, generalmente inferiori a 0,05 micron, ed in un apparecchio come la camera NBS verranno confinate in un volume relativamente ridotto. Ha quindi luogo una rapida coagulazione termica per cui aumentano le dimensioni e diminuisce la concentrazione numerica delle particelle che si diffondono in tutta la camera di esposizione da 200 litri. Durante il ricircolo entro la fornace, le particelle possono disaggregarsi e disperdersi, stabilizzandosi su dimensioni ultrafini e determinando un'estrema tossicità. In un sistema dinamico come quello descritto da Warheit et al., (1990), se l'esposizione ha luogo prima della coagulazione si osserva una tossicità estrema, mentre se si lascia dapprima che la coagulazione abbia inizio, la tossicità risulta considerevolmente ridotta. Si è ipotizzato che le caratteristiche necessarie perché i fumi appena generati o riciclati possano essere altamente tossici, siano in relazione anche alla produzione di radicali liberi durante la pirolisi e, in effetti, è stata segnalata anche la presenza di radicali alchilfluoroperossi relativamente stabili (Fardell, 1990). Ciononostante, il fattore più critico sembra essere rappresentato dalle dimensioni delle particelle al momento dell'inalazione: queste regolano le quantità che si depositano nella regione alveolare dove il danno viene

osservato, ma influenzano in modo forse ancora più importante l'interazione delle particelle con le cellule epiteliali. Sempre maggiori prove dimostrano che le particelle ultrafini, di dimensioni inferiori a 0,05 micron circa, di materiali anche estremamente inerti come il biossido di titanio, siano decisamente più tossiche per i polmoni rispetto a particelle più grandi (Oberdorster, 1990), a causa della penetrazione diretta nelle cellule epiteliali o della reazione con le stesse. L'estrema tossicità dei prodotti della pirolisi del PTFE sembra corrispondere a questo quadro. La tossicità dei prodotti della pirolisi del PTFE sta avendo un influsso sulle decisioni dei legislatori circa molti usi potenziali del PTFE a causa dell'estrapolazione diretta a scenari di incendio reali, su larga scala, in cui gli uomini possono essere esposti ai prodotti della combustione. Tuttavia per queste estrapolazioni è necessaria molta cautela. L'estrema tossicità è stata dimostrata solo in condizioni sperimentali strettamente controllate. Non è impossibile che queste condizioni possano riprodursi in un incendio reale, ma bisogna tener conto anche di altri fattori. In primo luogo, gli studi sperimentali hanno dato questo esito

solo se condotti usando PTFE e altri polimeri da soli. In numerose ricerche, eseguite su materiali "misti", dove ad esempio il PTFE veniva bruciato insieme al legno (Purser, 1990), l'estrema tossicità non è stata osservata. Questa situazione è più simile a quella di un incendio reale, che generalmente coinvolge vari materiali, in cui le particelle di combustione avranno dimensioni maggiori e tenderanno a neutralizzare e quindi detossificare particelle di PTFE più fini. In secondo luogo, nelle prove di incendio a grande scala effettuate utilizzando numerose sorgenti di accensione potenziali per cavi isolati con fluoropolimeri (Clarke, van Kuijk, et al., 1990b), la tossicità osservata nei ratti esposti ai prodotti di combustione è risultata compatibile con quella prevista in base ai principali agenti nocivi quali monossido di carbonio, fluoruro di idrogeno e fluoruro di carbonile, senza indicazioni di tossicità estrema. Pertanto, in una situazione reale di incendio, è più probabile che eventuali fluoropolimeri presenti contribuiscano alla tossicità totale mediante i prodotti di degradazione termica normalmente previsti, senza che il loro effetto sia dominante a causa di prodotti di nocività estrema.

Appendice E

Indirizzi delle aziende di riciclaggio

MIKRO-TECHNIK GMBH & CO Betriebe KG

63886 Miltenberg

Germania

Centralino: +49 9371 4005 92

Numero Fax: +49 9371 4005 70

Web: www.mikro-technik.com

SHAMROCK TECHNOLOGIES bvba

Heersterveldweg 21

B-3700 Tongeren

Belgio

Centralino: +32 12 45 83 30

Numero Fax: +32 12 45 83 40

Web: www.shamrocktechnologies.com

UNITED POLYMER MIXERS

Ramgatseweg 14

NL-4941 AM RAAMSDONKVEER

Paesi Bassi

Centralino: +31 1625 14 945

Numero Fax: +31 1625 22 219

Bibliografia

Levin, B.C., et al "Further Development of a Test Method for the Assessment of Acute Inhalation Toxicity of Combustion Products" National Bureau of Standards (US), NBSIR 82-2532 (1982)

Clarke, F B, van Kuijk, H, Valentine, R, Mokovec, G T, Seidel, W C , Baker, B B, Kasprzak, D, Marovec, G J, Bonesteel, J K , Janssens, M and Herpol, C H (1990). The inhalation toxicity of smoke from fires involving perfluoropolymers : full scale fires, proceedings of Interflam '90, 287-295.

Clarke, F B , Seidel, W C, Scherer V Jnr, Clins D Jnr, Olsen, A and Bonesteel, J. (1990). Formation, identity and coagulation of fluoropolymer-derived smoke aerosols. The relationship between aerosol behaviour and observed toxicity of fluoropolymer smoke. Proceedings of Interflam '90, 297-304.

Fardell, P. (1990). UK studies of the toxic potency of PTFE in fire. Proceedings in Interflam '90, 257-271.

Johnston C J, Finkelstein J N, Gelein R and Oberdorster G (1996). Characterization of early pulmonary inflammatory response associated with PTFE fume exposure. Toxicology and applied pharmacology, article 0208, academic press, May 1996.

Lee, K P and Seidel, W C. (1991). Pulmonary response of rats exposed to polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer fume and isolated particles. Inhalation Toxicology, 3, 237-264.

Oberdorster, G, Ferin, J, Finkelstein, J, Soderholm, S and Gelein R. (1990). Ultrafine TiO₂ particles as a model for studying overload related mechanisms. J. Aerosol Med. 3, 79.

Purser, D A. (1990). Recent developments in understanding of the toxicity of PTFE thermal degradation products. Proceedings of Interflam '90, 273-286.

Warheit, D B, Seidel, W C, Carakostas, M C and Hartsky, M. (1990). Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity : effects of filters, combustion methods. and aerosol age. Exp. Mol. Path. 52, 309-329.

PlasticsEurope AISBL

Avenue E. van Nieuwenhuyse 4/3

1160 Brussels – Belgium

Phone +32 (0)2 675 32 97

Fax +32 (0)2 675 39 35

info@plasticseurope.org

www.plasticseurope.org

© 2012 PlasticsEurope. All rights reserved.

