

STUDIO DI ALCUNE FIBRE ORGANICHE ARTIFICIALI

Antonella Campopiano, Annapaola Cannizzaro, Angelo Olori, Simone Boccanera

Istituto Superiore per la Prevenzione e Sicurezza del Lavoro, (ISPESL), Dipartimento Igiene del Lavoro, Monte Porzio Catone (Roma)

(Parole chiave: MMOF, fibre artificiali organiche, microscopia elettronica a scansione, spettroscopia infrarossa, diffrazione a raggi X)

SINTESI

CONTESTO - Attualmente, tra le fibre sostitutive dell'amianto, le fibre artificiali organiche trovano interessanti applicazioni dal punto di vista industriale. Tale classe di fibre rientra nel gruppo 3 dell'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) in quanto "non classificabili per la cancerogenicità per l'uomo".

OBIETTIVI - L'obiettivo di questo lavoro è di fornire una panoramica riguardante la tossicità di alcune fibre appartenenti alla classe delle fibre artificiali organiche utilizzate come materiali sostitutivi dell'amianto e di predisporre un catalogo analitico di riferimento che consenta l'individuazione di queste fibre nei materiali presenti in commercio.

METODI - Sono stati misurati al microscopio elettronico a scansione i diametri di 100 fibre del poliacrilonitrile (PAN), del polivinilalcol (PVA), del polietilene (PE) e delle aramidiche. Ogni materiale è stato analizzato mediante spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in riflettanza diffusa (DRIFT) ed in diffrazione a raggi X (DRX).

RISULTATI - I quattro materiali presi in esame risultano avere caratteristiche geometriche di non respirabilità, infatti il calcolo del diametro medio è risultato pari a 10,5 µm per il PAN, 14,20 µm per il PVA, 20,5 µm per il PE ed 11,7 µm per le fibre aramidiche. Solo le fibre aramidiche, avendo la capacità di produrre fibrille di dimensioni respirabili - in seguito ad abrasioni o stress di altro genere - presentano fibrille con diametro minore di 1 µm. Per tale motivo la IARC e l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) le hanno considerate ad elevata priorità di rivalutazione riguardo la loro pericolosità. Vengono infine presentati e discussi gli spettri DRIFT ed i diffrattogrammi di ogni materiale studiato.

BOW PO/base indexing:

CIS: Fibre artificiali [CIS: Gim], Composti organici [CIS: D], Polyacrylonitrile [CIS: Dvavc], Diffrazione a raggi X [CIS: Qicix], Microscopia a scansione elettronica [CIS: Qemes], Spettroscopia a trasformata di Fourier [CIS: Qiciset], Analisi chimiche [CIS: Qic], Valutazione della tossicità [CIS: Qrat]

EUOSHA OSH: Fibre sintetiche [EUOSHA: 36281E], Analisi di tossicità [EUOSHA: 27001D]

ATECO: Fabbricazione di prodotti chimici e di fibre sintetiche e artificiali [ATECO: 24]

INTRODUZIONE

Fino agli anni '80, l'amianto, a causa delle sue straordinarie caratteristiche tecniche, è stato ampiamente utilizzato in edilizia e nelle applicazioni industriali.

Il maggiore impiego industriale dell'amianto è avvenuto, a livello mondiale, in combinata al cemento, per la realizzazione di una grande varietà di prodotti, come ad esempio condutture, lastre piane e corrugate. Altri impieghi significativi dell'amianto sono stati la realizzazione di prodotti a base di asfalto o vinile per la pavimentazione, prodotti isolanti per le condutture e le caldaie, feltri per la costruzione di tetti, tessuti speciali, materiali di attrito, prodotti antincendio spruzzati ed isolanti elettrici.

Nonostante l'amianto possieda molteplici qualità (la resistenza alla flessione ed alla trazione, l'isolamento termico, la fonoassorbenza, la resistenza all'usura, la filabilità e la tessibilità) è classificato come Gruppo 1 dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC): Cancerogeno per l'uomo [1]. Gli studi epidemiologici relativi agli effetti nocivi dell'amianto sull'uomo hanno evidenziato, infatti, una correlazione di tipo occupazionale. È noto che l'esposizione a fibre di amianto provoca anche a distanza di decenni mesotelioma e malattie respiratorie quali asbestosi e cancro al polmone. Per tali motivi la produzione, l'importazione, il commercio, l'utilizzazione di materiali contenenti amianto e l'estrazione dell'amianto stesso sono stati vietati in Italia a partire dal 1992 [2].

Il divieto di utilizzare tale minerale ha generato la necessità di ricercare materiali fibrosi sostitutivi da impiegare nei diversi settori industriali con simili qualità tecnologiche, bassi costi e che non fossero pericolosi per la salute dell'uomo.

Le caratteristiche dimensionali e la biopersistenza delle fibre sono i fattori più importanti per lo sviluppo di malattie a carico dei polmoni, infatti le fibre respirabili (diametro $< 3 \mu\text{m}$, lunghezza $> 5 \mu\text{m}$, rapporto lunghezza/diametro > 3) e quelle più durevoli sono le più pericolose [3-5].

Tra le fibre sostitutive dell'amianto, le fibre artificiali organiche *Man-Made Organic Fibers* (MMOF), trovano interessanti applicazioni dal punto di vista industriale anche se i loro effetti sulla salute non sono stati ancora completamente valutati e sono tuttora oggetto di studio.

La produzione di queste fibre è in continua espansione per molteplici fattori quali la buona resistenza agli acidi ed agli alcali, la possibilità di ottenere filamenti di lunghezza indefinita e la garanzia che nei luoghi di lavoro le fibre aerodisperse generate durante le lavorazioni sono quasi sempre di tipo non-respirabile. È stato riportato, ad esempio, che la produzione annuale di Kevlar (USA) e Twaron (Olanda/Germania), materiali formati da fibre aramidiche, è rispettivamente di 20.000 e di 5.000 tonnellate [6]. Tuttavia in alcune particolari lavorazioni quali la macinazione, il taglio, o nella produzione di microfibre potrebbero generarsi fibre con dimensioni tali da essere considerate respirabili [7].

Le MMOF si suddividono in fibre aramidiche, poliacriliche, poliammidiche, poliolefiniche e poliviniliche.

Esistono due tipi principali di fibre aramidiche, le para e le meta-aramidiche. Generalmente questa classe mostra un'elevata resistenza alla trazione, al calore, agli agenti chimici ed all'abrasione e presenta inoltre alti moduli di Young. Le aramidiche sono utilizzate principalmente per la produzione di materiali avanzati, compositi nel campo aerospaziale e militare. Queste fibre hanno sostituito il crisotilo nei dispositivi di protezione individuale (come nel caso dei guanti impiegati per la loro resistenza al calore), nei materiali di frizione e nelle guarnizioni. Due tipi di fibre aramidiche sono prodotte dalla Du Pont Company: Kevlar (para-aramidica) ed il Nomex (meta-aramidica), le quali differiscono principalmente nella posizione dei sostituenti sull'anello aromatico [8-10]. Il Kevlar è costituito da poli-parafenilene tereftalamide o più comunemente PPTA mentre il Nomex dal poli-metafenilene isoftalamide. Le fibre chiamate Conex e Fenilon, le quali hanno una composizione simile a quella del Nomex, sono prodotte rispettivamente dal Giappone e dalla Federazione Russa. Le fibre aramidiche sono prodotte come filamenti continui, fibre tagliate (38-100 mm in lunghezza), fibre corte (6-12 mm in lunghezza) o polpa (2-4 mm in lunghezza), tutte con un diametro nominale di 12-15 μm . Dalla letteratura esistente sull'argomento le concentrazioni delle fibre para-aramidiche, respirabili nel settore della produzione, risultano essere mediamente pari a 0,02 f/mL [10, 11]; le operazioni di

taglio generano concentrazioni più alte, arrivando fino a 0,4 f/mL; l'asciugatura della polpa e le operazioni di imballaggio possono dar luogo invece ad un massimo di concentrazione di 0,09 fibre/mL [10, 12].

Le fibre poliacriliche sono costituite da polimeri dell'acrilonitrile. Per la sintesi dell'acrilonitrile si addiziona l'acido cianidrico all'ossido di etilene o all'acetilene. La polimerizzazione viene eseguita in soluzione acquosa, nella quale il polimero precipita sotto forma granulare, facilmente filtrabile. L'acrilonitrile è un intermedio petrolchimico di notevole interesse industriale per la produzione di materie plastiche, elastomeri e fibre sintetiche, infatti viene utilizzato come monomero per la produzione di fibre poliacrilonitriliche. Tali fibre, presentando alto modulo elastico ed elevata resistenza all'idrolisi alcalina sostituiscono efficacemente l'amianto nella produzione di manufatti in fibro-cemento quali lastre piane ed ondulate e nella produzione di tubature. Inoltre grazie alla loro capacità di assorbire il 25% di acqua si prestano ottimamente a rinforzare le strutture stradali.

Le fibre poliammidiche derivano dalla policondensazione di diammine con acidi carbossilici polialifatici a catena lineare. In tali fibre, la catena principale della molecola è costituita da atomi di carbonio alternati regolarmente ad atomi di azoto. Le fibre poliammidiche sono molto utilizzate in campo tessile; esse sono denominate generalmente nylon e poiché sono prodotte con monomeri differenti per distinguerle si aggiunge al nome "nylon" una o più cifre indicando gli atomi di carbonio contenuti nei monomeri impiegati (ad es. nylon 6.6, nylon 6.10, nylon 6, etc.). Questo materiale possiede un'ottima tenacità ed elasticità, ha scarsa tendenza ad assorbire l'acqua, presenta potere coprente ridotto ed elevata carica elettrostatica; tale fibra possiede inoltre un'ottima resistenza all'usura e all'abrasione, non sgualcisce ma teme, tuttavia, le elevate temperature (superiori ai 150° C).

Le fibre poliolefiniche sono lunghe catene polimeriche composte almeno per l'85% in peso da etilene, propilene o altre unità olefiniche. Tali fibre sono idrofobiche, possiedono bassa forza alla trazione, sono infiammabili e fondono ad una temperatura compresa tra i 100 ed i 200 °C. Le fibre poliolefiniche sono resistenti ad un'ampia varietà di acidi inorganici, basi e solventi organici quando sono trattate a temperatura ambiente [13]. A tale gruppo appartengono il polietilene (PE) ed il polipropilene (PP). Il PE è il più semplice dei polimeri sintetici ed è il composto più comune fra le materie plastiche. Le catene possono essere di lunghezza variabile più o meno ramificate. Il PE è una resina termoplastica, si presenta come solido o trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina) con ottime proprietà isolanti sia termiche che acustiche. È infatti ampiamente utilizzato al posto dell'amianto per cavi elettrici, tubazioni e prodotti tessili per rivestimento murale. Il PP invece si sintetizza a partire dal propene: è un composto plastico che può mostrare diversa tattilità, ovvero, una diversa configurazione stereochimica tra gli atomi di carbonio adiacenti lungo la catena del polimero. Il prodotto più interessante, dal punto di vista commerciale, è quello isotattico che è caratterizzato da un elevato carico a rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica, un'elevata resistenza meccanica ed un'elevata resistenza a buona parte dei reagenti chimici. Il PP ha inoltre un ottimo potere isolante elettrico per questo viene utilizzato come materiale per cavi elettrici in alternativa al polivinilcloruro e per cavi di tipo *low smoke zero halogen* (LSOH) in ambienti a bassa ventilazione, come ad esempio le gallerie.

Le fibre poliviniliche comprendono le fibre di polivinilcloruro (PVC) e di polivinilalcol (PVA). Le prime essendo molto stabili verso gli agenti chimici vengono utilizzate anche per tute e camici da laboratorio mentre il PVA è la fibra che viene utilizzata nella produzione del fibrocemento in combinazione con la cellulosa grazie alla sua forte idrofilicità.

Questo lavoro prende in considerazione quattro tipi di fibre appartenenti alle MMOF utilizzate come sostituti del crisotilo con l'obiettivo di fornire una panoramica riguardante la loro tossicità tenendo conto degli studi in letteratura e delle loro proprietà chimico-fisiche e di predisporre, attraverso analisi dimensionali, spettroscopiche e diffrattometriche, un catalogo analitico di riferimento che consenta l'individuazione di queste fibre nei materiali presenti in commercio.

1. MATERIALI E METODI

Sono stati raccolti i dati in letteratura riguardanti le proprietà chimico-fisiche delle MMOF ed i risultati dei più recenti studi concernenti la loro tossicità. Sono state studiate dal punto di vista chimico e morfologico quattro categorie di fibre appartenenti alle MMOF, precisamente le fibre di PVA e di poliacrilonitrile (PAN) disponibili nel laboratorio e due tessuti fibrosi, di cui uno proveniente da un indumento di protezione individuale costituito da un tessuto misto di PE/PP, e l'altro formato da fibre aramidiche: Kevlar 129 (tali fibre sono rappresentative). Una piccola quantità di questi materiali è stata prelevata per ciascun tipo di fibra e successivamente osservata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM: LEO 440, LEO Electron Microscopy Ltd, Cambridge Regno Unito). Per ogni materiale è stato misurato, mediante il SEM, il diametro di 100 fibre in modo da avere in prima approssimazione una informazione su tale grandezza dimensionale. Le elaborazioni statistiche dei dati, ovvero il calcolo delle variabili descrittive, sono state ottenute utilizzando il programma Microsoft EXCEL. Gli stessi campioni sono stati poi analizzati mediante DRIFT (Spettrometro FTIR: Spectrum ONE, Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) ed in DRX mediante un diffrattometro (DRX: X'Pert PRO, PANalytical, Almelo, Paesi Bassi) dotato di multirivelatore a stato solido a tecnologia RTMS (Real Time Multiple Strip). Lo spettro DRIFT è stato acquisito nell'intervallo $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} , eseguendo 32 scansioni. Le condizioni operative per l'acquisizione del diffrattogramma sono state le seguenti: tubo di Cu, eccitazione 40 KV, 40 mA; intervallo di scansione 2θ : $0,02^\circ$; tempo dell'intervallo di scansione: 4 s.

2. RISULTATI

In Tabella 1 sono riportate alcune tra le caratteristiche principali fisico-meccaniche delle diverse classi di MMOF. La Tabella 2 mostra i valori di alcuni tra i parametri statistici descrittivi dei diametri relativi ai materiali studiati. Oltre i valori aritmetici, sono riportati anche quelli geometrici che com'è noto sono le grandezze più appropriate per la descrizione di distribuzioni lognormali [14]. Per lo stesso motivo è stata inclusa la mediana, che per tali distribuzioni coincide con la media geometrica. Nel caso del Kevlar sono presentati anche i valori dei parametri descrittivi corrispondenti alle fibrille osservate durante l'analisi in microscopia elettronica. Tali valori sono riportati tra parentesi nella colonna relativa a questo materiale.

TABELLA 1 - Caratteristiche fisico-meccaniche delle MMOF

MMOF	Densità (g/cm ³)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo di Young (GPa)	Allung. a rottura (%)	Infiammabilità (C°)	Degrad. termica (C°)
ARAMIDICHE						
Meta-aramidiche	1,38	-	-	-	26	<370
Para-aramidiche	1,44-1,45	2790-3000	120-124	-	24,5	>400
POLIACRILICHE						
Poliacrilonitrile	1,16	230-800	13-18	20-28	18,3	300
POLIAMMIDICHE						
		500-700	5			
POLIOLEFINICHE						
Polietilene	0,94	290-5500	1,7-4,2	10,45	-	130
Polietilene ultrasistente	0,94	5500	44	-	-	-
Polipropilene	0,91	270-540	1,6-4,8	14-30	18,6	170
POLIVINILICHE						
Polivinil cloruro						
Polivinil alcool	1,30	690-1470	12-40	-	-	220

TABELLA 2 - Principali parametri statistici descrittivi dei diametri dei quattro materiali analizzati

Parametri statistici	Diametro Kevlar (fibrille)	Diametro PE	Diametro PVA	Diametro PAN
Media aritmetica (μm)	11,7 (0,8)	20,5	14,2	10,5
Mediana (μm)	11,8 (0,9)	20,5	15,0	10,6
Media geometrica (μm)	11,6 (0,8)	20,3	12,8	10,4
Deviazione aritmetica standard (μm)	0,7 (0,3)	3,1	2,0	1,0
Deviazione geometrica standard (μm)	1,1 (1,7)	1,2	1,1	1,1
Valore minimo (μm)	9,7 (0,1)	11	12,0	8,8
Valore massimo (μm)	13,1 (1,4)	32,6	18,0	13,3

L'immagine delle fibrille è mostrata in Figura 1.

L'analisi DRIFT del Kevlar 129 ha fornito lo spettro di Figura 2 mentre l'analisi DRX ha originato il diffrattogramma di Figura 3.

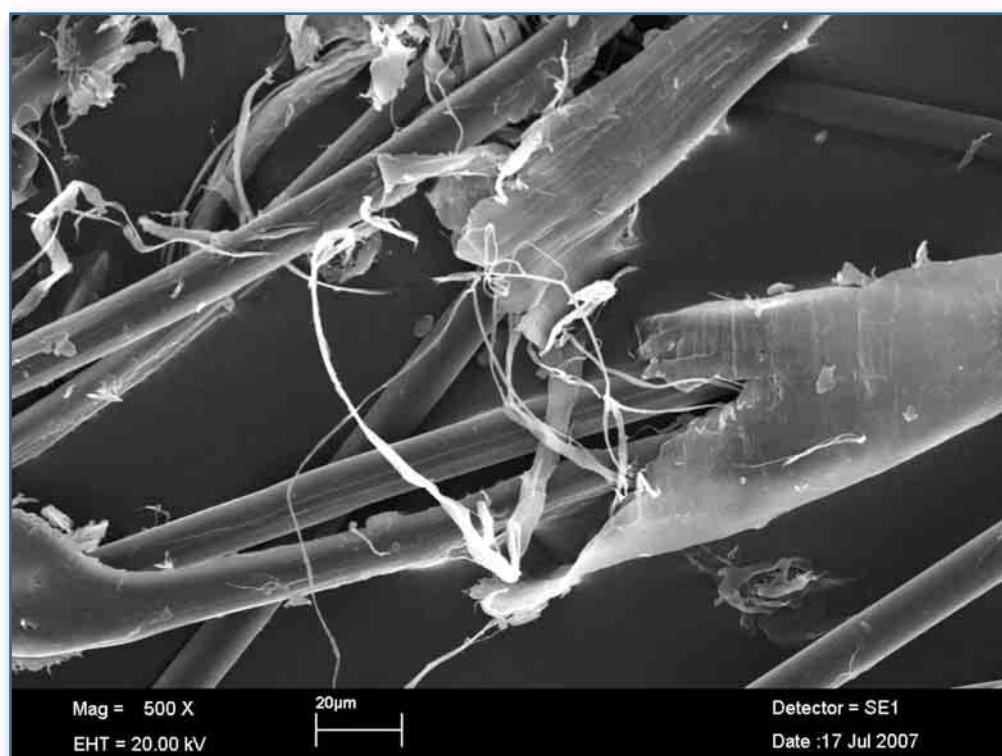
FIGURA 1 - Immagine al SEM di fibre di Kevlar 129

FIGURA 2 - Spettro DRIFT di fibre di Kevlar 129

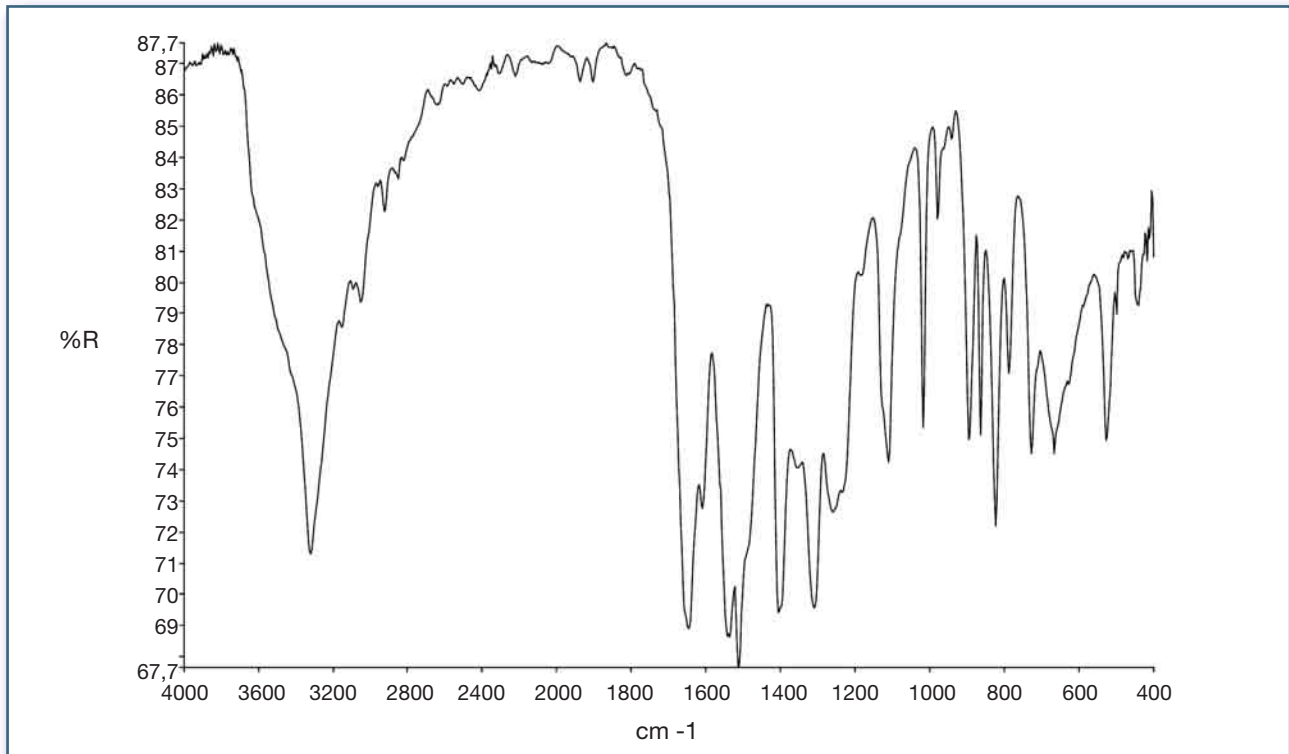
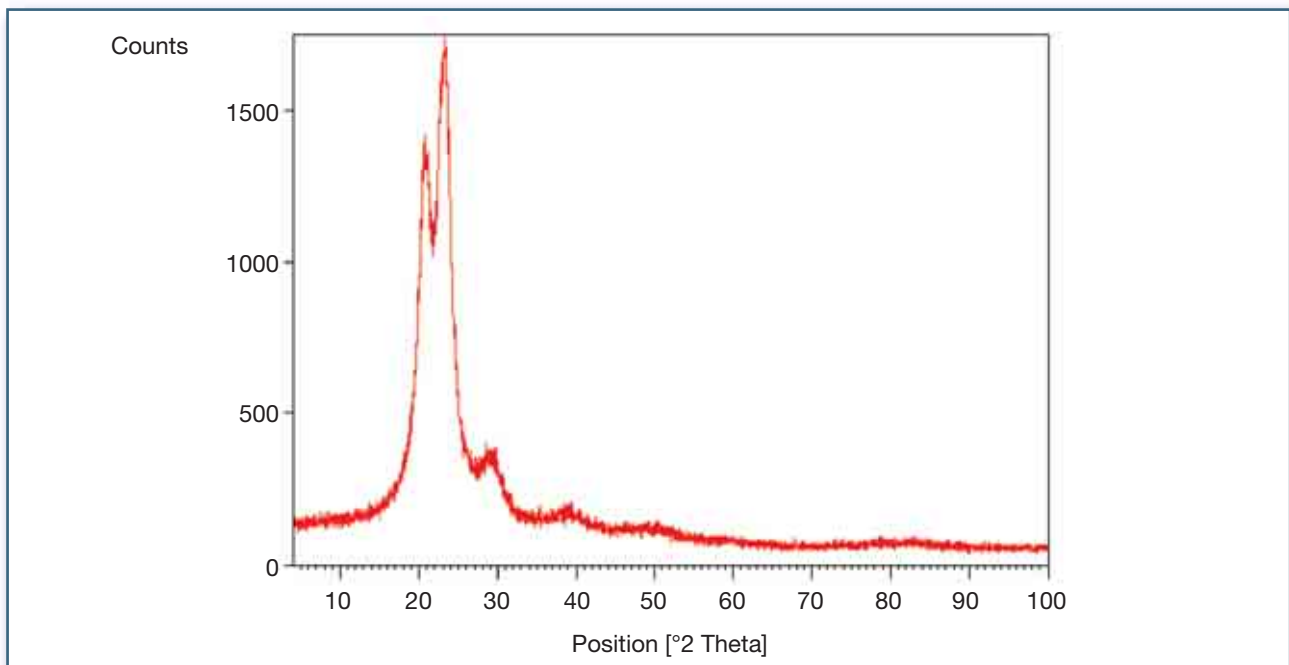


FIGURA 3 - Diffratogramma di fibre di Kevlar 129



La morfologia delle fibre di PE, di PVA e del PAN è molto simile tra loro (Figure 4, 7, 10); esse sono fibre regolari e non tendono a separarsi longitudinalmente per generare fibre di dimensioni più piccole. In Figura 5 e 6 sono riportati rispettivamente lo spettro DRIFT ed il diffratogramma del PE. Mentre gli spettri ottenuti dall'analisi DRIFT ed i corrispondenti diffratogrammi per il PVA ed il PAN sono riportati rispettivamente in Figura 8 e 9, ed in Figura 11 e 12.

FIGURA 4 - Immagine al SEM di fibre di PE

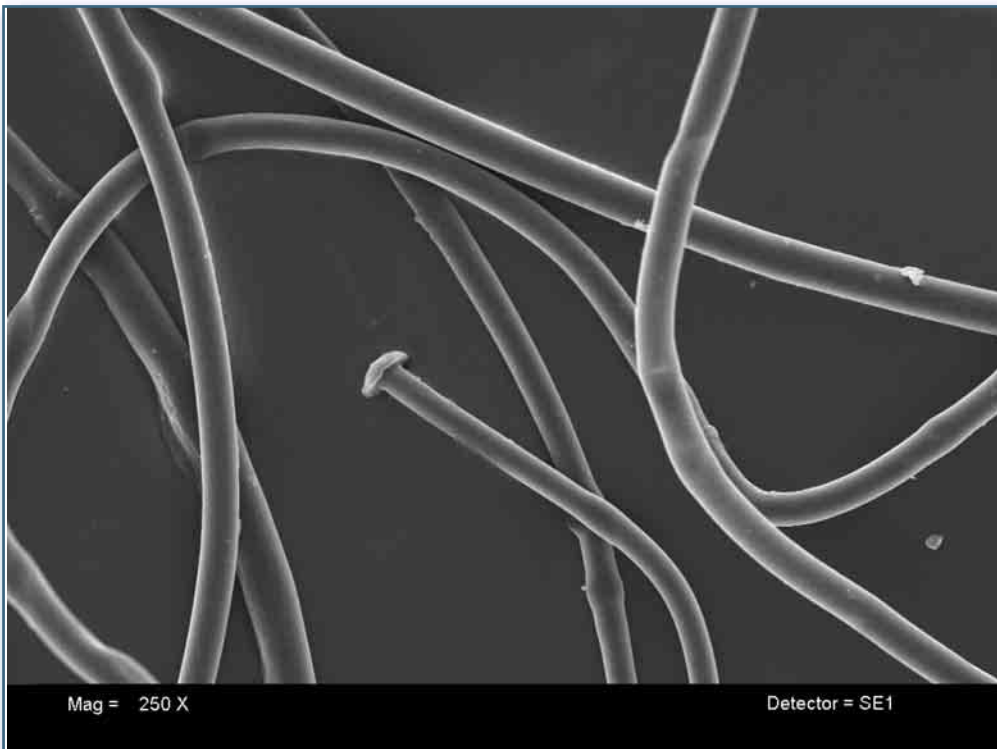


FIGURA 5 - Spettro DRIFT di fibre di PE

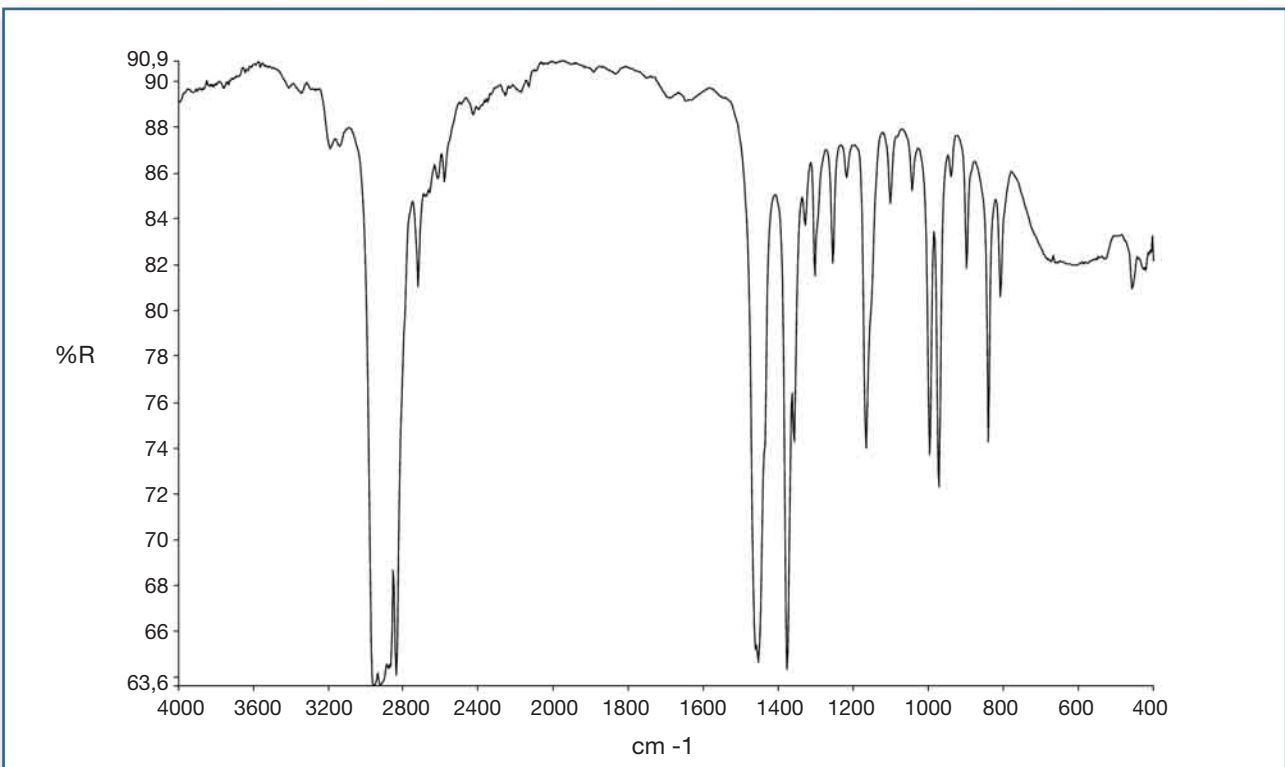


FIGURA 6 - Diffrattogramma di fibre di PE

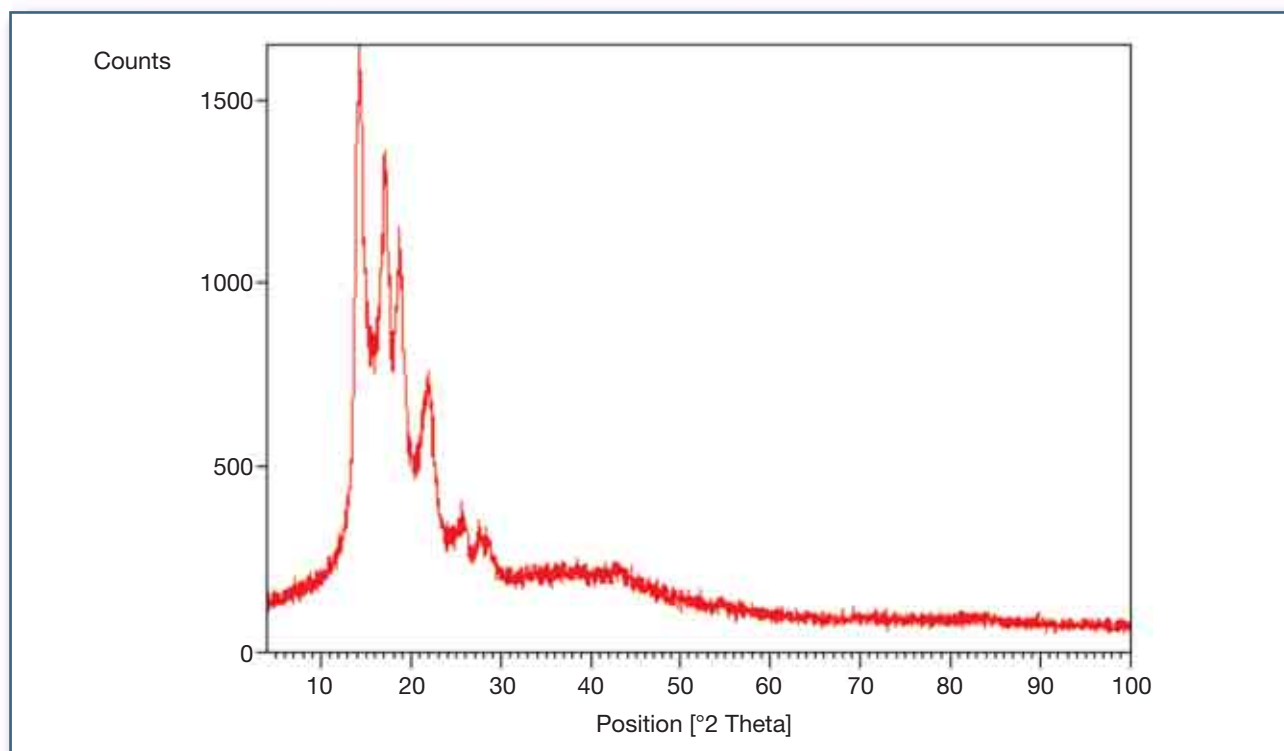


FIGURA 7 - Immagine al SEM di fibre di PVA

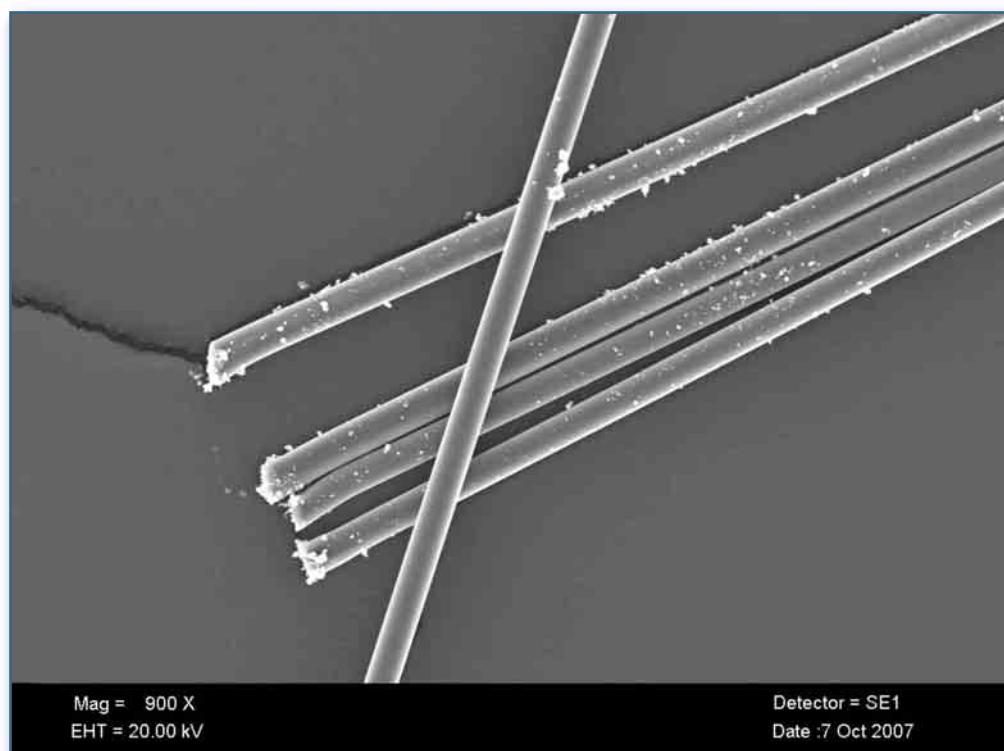


FIGURA 8 - Spettro DRIFT di fibre di PVA

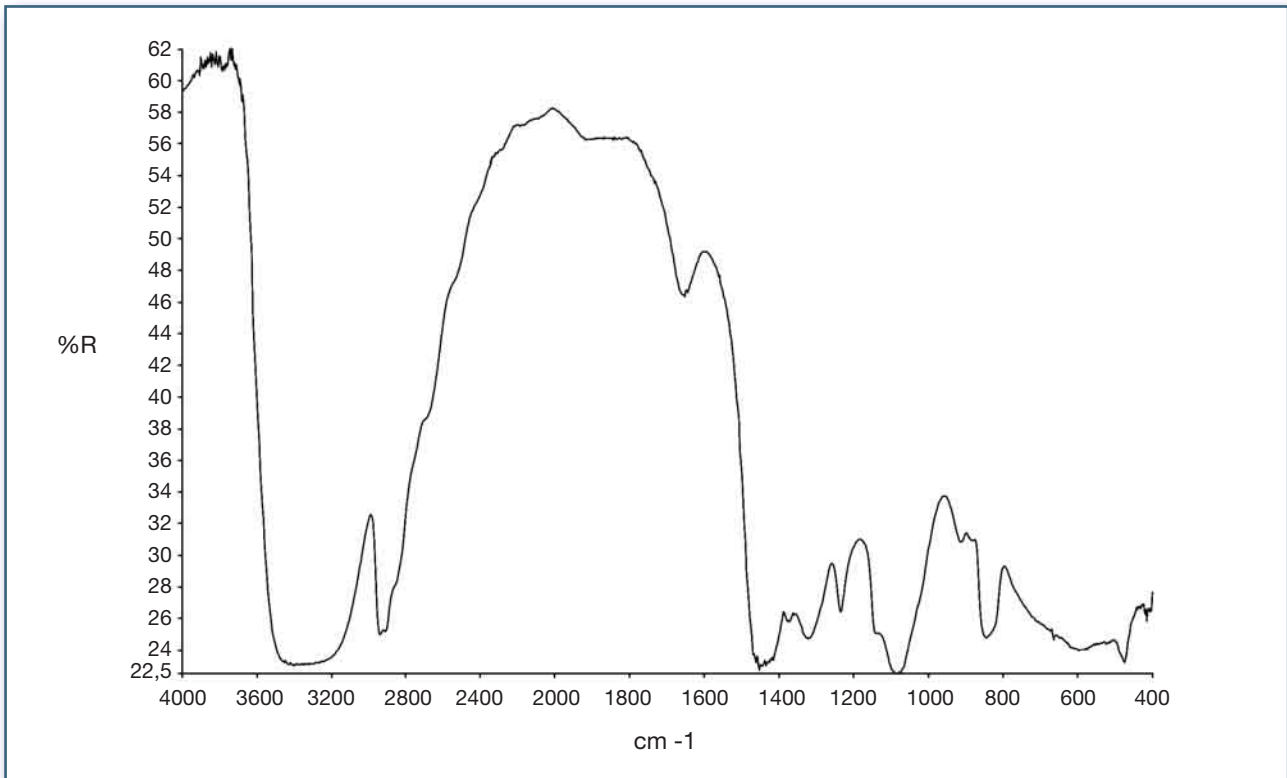


FIGURA 9 - Diffratogramma di fibre di PVA

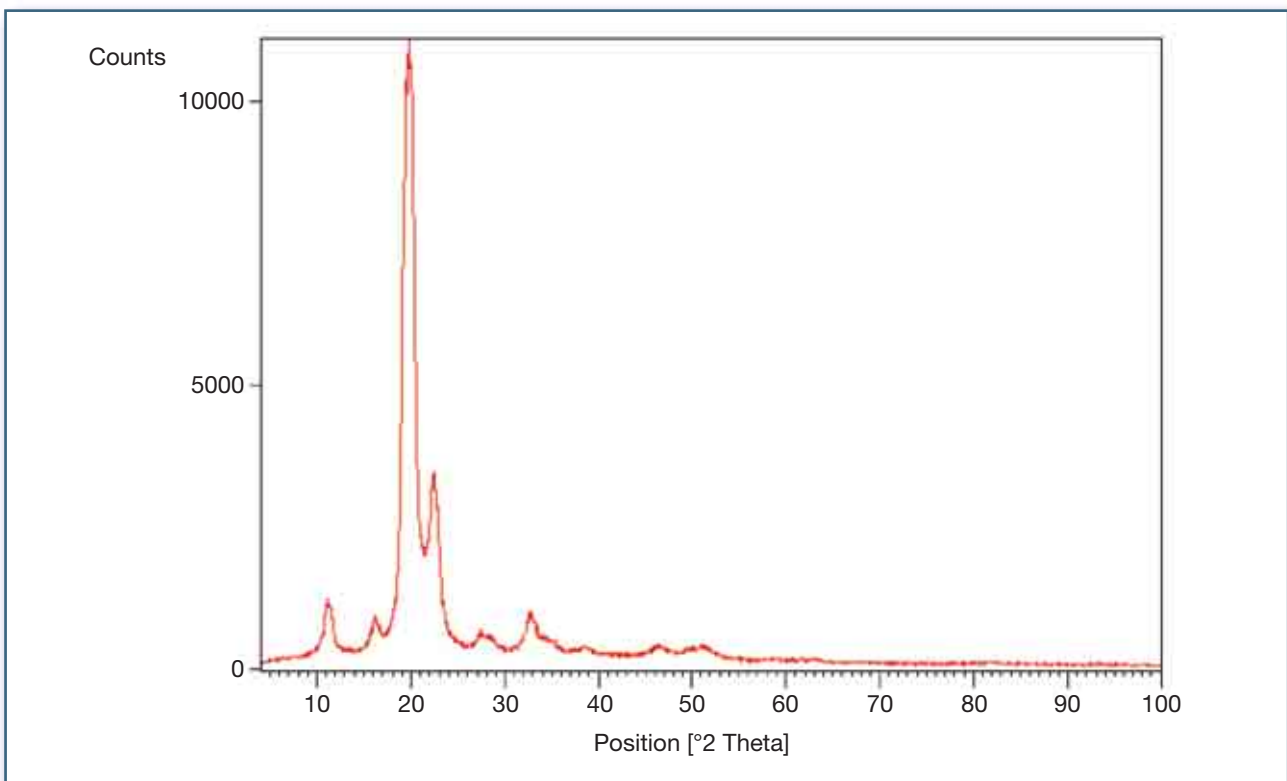


FIGURA 10 - Immagine al SEM di fibre di PAN

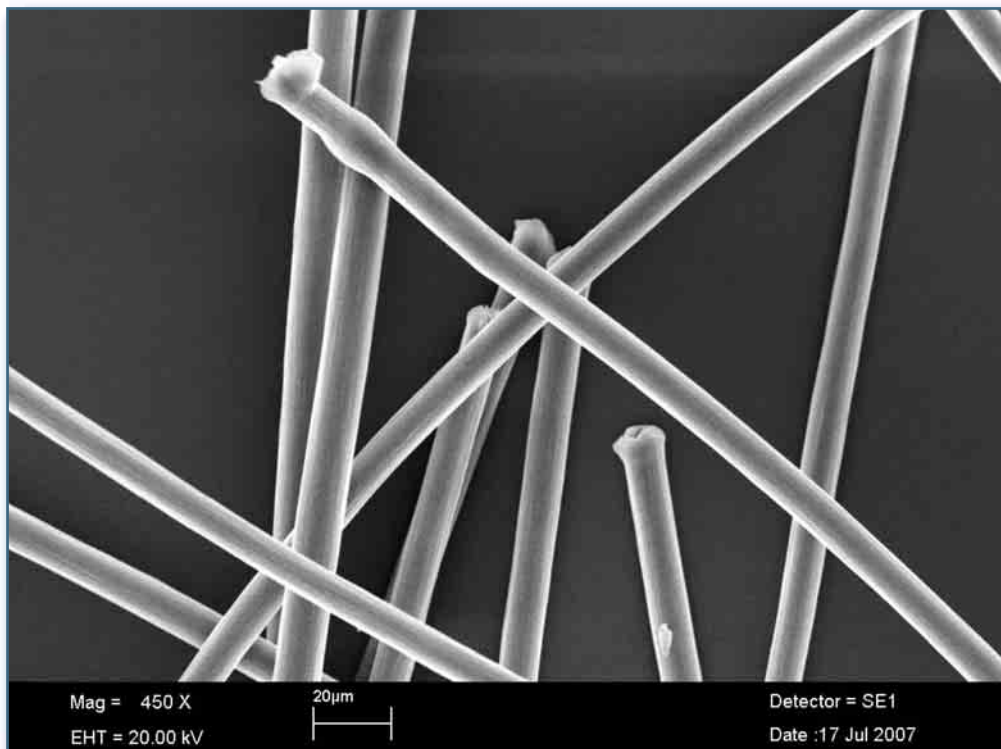


FIGURA 11 - Spettro DRIFT di fibre di PAN

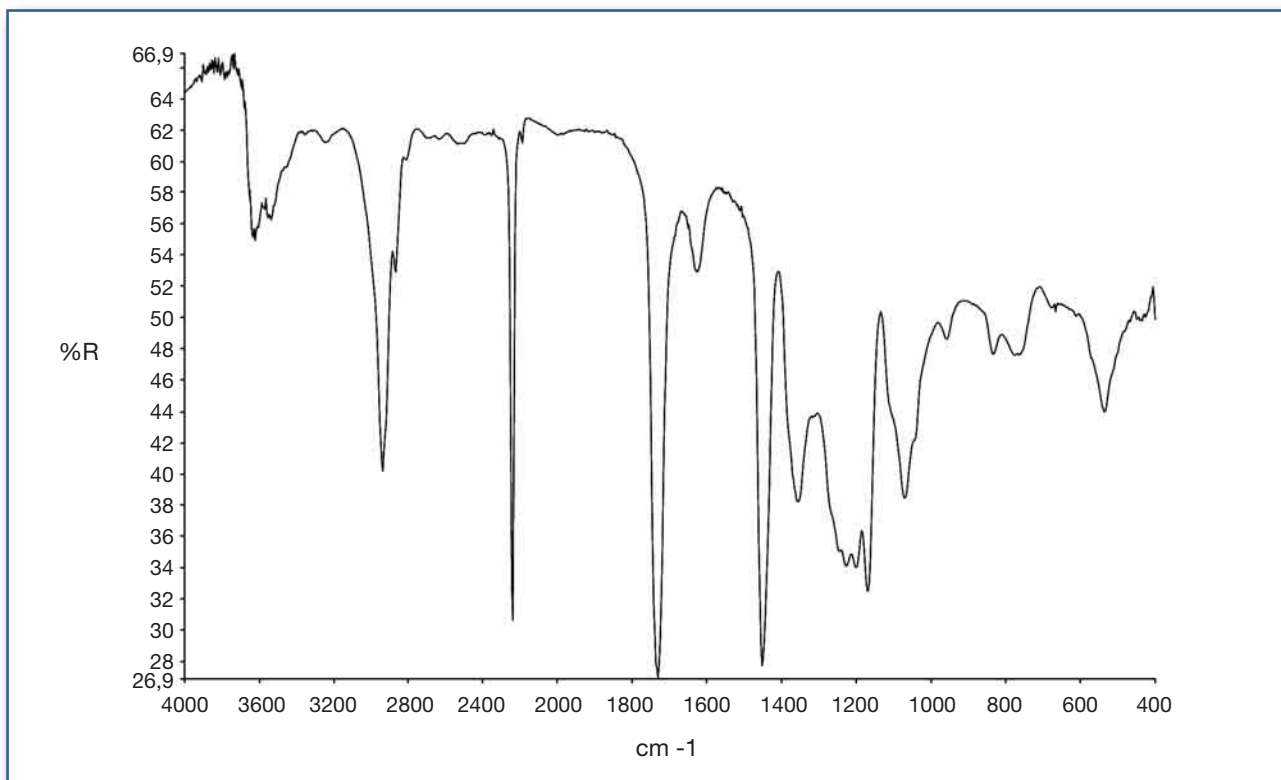
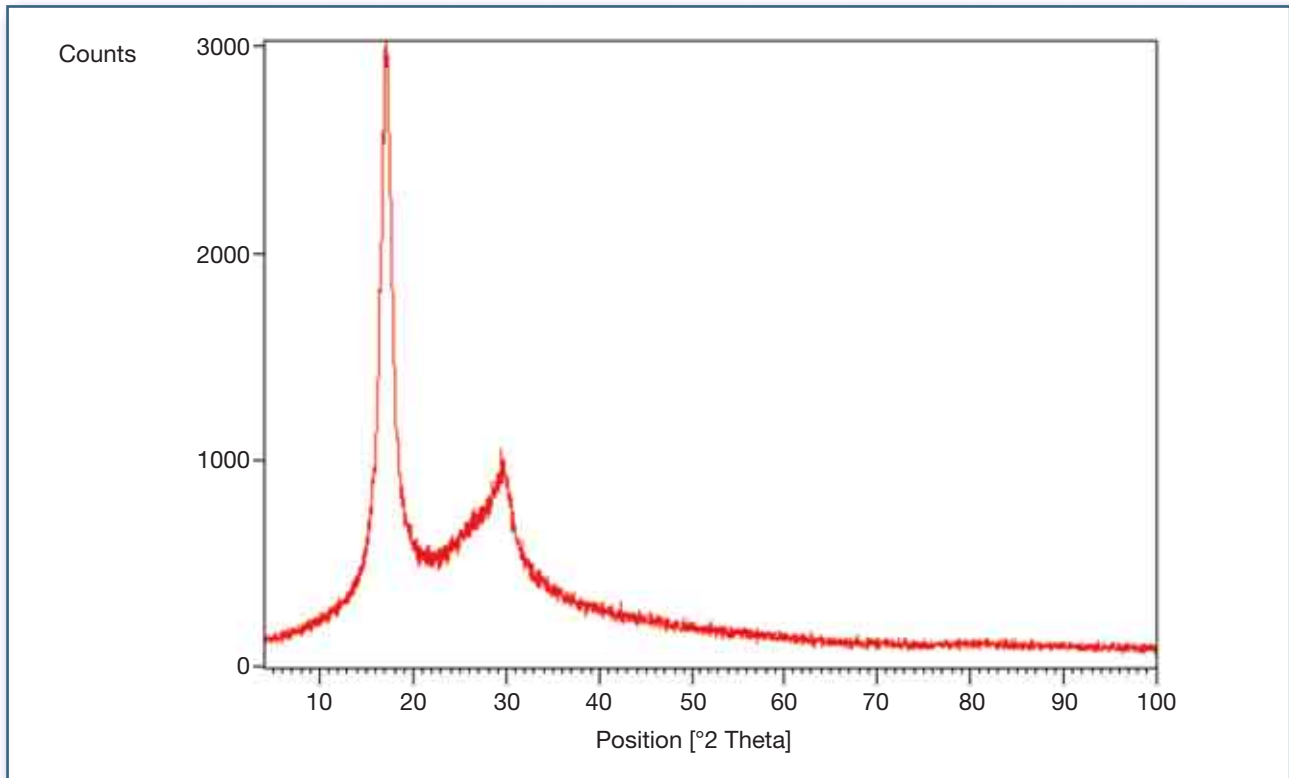


FIGURA 12 - Diffrattogramma di fibre di PAN



3. CONCLUSIONI

È noto che la tossicità di un materiale fibroso è impostata sullo studio di tre fattori, conosciuti nella dizione inglese come le tre “D”: *dose*, *dimension* e *durability*.

Per “dose” (*dose*) si intende il numero di fibre inalate che si deposita nelle regioni alveolari del polmone, generalmente è correlata con lo sviluppo di effetti tossici polmonari. La “dimensione” (*dimension*) si riferisce al concetto secondo il quale fibre sottili e lunghe risultano essere più tossiche rispetto alle altre, persistendo maggiormente nel polmone (fibre con lunghezza maggiore di 15 μm non vengono completamente eliminate dai macrofagi alveolari). La “biopersistenza” (*durability*) è determinata sia dalla lunghezza delle fibre (fibre più lunghe riescono a persistere maggiormente) e sia dalla composizione chimica (resistenza alla degradazione nei fluidi polmonari o nelle cellule polmonari).

Viene presa in considerazione anche una quarta “D”: la distribuzione delle fibre all’interno dell’apparato respiratorio. È importante conoscere infatti la dislocazione delle fibre inalate. Le fibre riconosciute più pericolose, in seguito alla deposizione nelle regioni alveolari del polmone, migrano attraverso le cellule epiteliali alveolari nell’interstizio polmonare. Al contrario, altri tipi di fibre possono rimanere nell’ambiente parenchimale alveolare e quindi interagire con i relativi macrofagi al fine di poter essere digerite [7]. Tali fattori giocano un ruolo chiave nei meccanismi di induzione di fibrosi e di tumori polmonari dovuti a fibre inalate [15].

Il diametro medio dei quattro materiali studiati risulta per tutti superiore a 10 μm . Il PE raggiunge dimensioni medie maggiori di 20 μm . Tutti i materiali non presentano fibre respirabili, la dimensione minima misurata corrisponde a 9 μm , l’unica eccezione riguarda il Kevlar che presenta delle fibrille più sottili con caratteristiche geometriche tali da conferire alle fibre le condizioni di respirabilità.

L’analisi DRIFT e DRX ha favorito l’inizio della redazione di una banca dati di alcuni materiali fibrosi usati come sostitutivi dell’amianto. Di seguito vengono discusse ed analizzate le caratteristiche principali dei quattro materiali studiati riscontrabili in questo tipo di analisi.

Il Kevlar è un polimero denominato poli p-fenilene tereftalamide o più comunemente PPTA. Le molecole di PPTA includono gruppi planari fenili e segmenti ammidici. Il PPTA è un composto altamente cristallino. Studi strutturali hanno mostrato che esso cristallizza nel sistema monoclinico [16, 17] e le particolari caratteristiche chimiche e cristallografiche conferiscono alle catene di PPTA particolare rigidità. Queste molecole rigide sono disposte a strati dando luogo ad una struttura stabilizzata da legami idrogeno che si formano tra le loro catene. La complessità della molecola determina all'infrarosso l'esistenza di una notevole varietà e numerosità di bande e picchi (Figura 2). Lo spettro presenta alcuni picchi principali a 3300, 1510, 1246 e 823 cm^{-1} . Il primo picco è una banda molto intensa ed ampia dovuta alle vibrazioni di *stretching* dell'NH; questa, come altre vibrazioni del Kevlar, subisce uno *shiftaggio* a frequenze più basse per la presenza dei legami idrogeno intramolecolari. Normalmente è posizionata intorno ai 3400 cm^{-1} , nel nostro caso è collocata invece attorno ai 3300 cm^{-1} . Il secondo a 1510 cm^{-1} è provocato dalle vibrazioni di *stretching* C-C dell'anello aromatico; mentre il terzo dipende dal gruppo carbonile legato all'anello aromatico [18]. Infine il picco a 823 cm^{-1} , di forte intensità per la regione di appartenenza, è caratteristico delle vibrazioni fuori dal piano del gruppo fenile (ad esso possiamo associare altri due picchi meno intensi tra 800 e 600 cm^{-1} che sono collegati allo stesso e sono dovuti alle medesime interazioni). Infine sono da menzionare i picchi a 1646, 1538 e 789 cm^{-1} dovuti rispettivamente alle vibrazioni di *bending* del gruppo NH, alle vibrazioni delle deformazioni di anello (*ring deformation*) ed alle vibrazioni di *bending* fuori dal piano del legame CH [19].

Il diffrattogramma del Kevlar 129, riportato in Figura 3, evidenzia picchi di intensità massima a 22,7° ed a 23,3° in 2θ . Tali picchi corrispondono rispettivamente ai riflessi (110) e (200). Le intensità di queste due riflessioni sono particolarmente studiate durante i trattamenti termici del materiale per comprendere l'evoluzione delle proprietà meccaniche all'aumentare della temperatura [20]. Nei diffrattogrammi del PPTA è comune trovare "riflessioni proibite" del tipo (hk0) con h+k dispari, tra queste la più intensa è la (210) intorno ai 27°. La probabile spiegazione di tale anomalia sembra essere dovuta alla presenza di difetti reticolari che devono ancora essere accertati [21, 22].

Il PE appartiene alla classe degli idrocarburi alifatici ed è caratterizzato da una struttura polimerica a catena lunga. Appartiene al sistema cristallino ortorombico con i seguenti parametri reticolari $a = 7,4 \text{ \AA}$, $b = 4,9 \text{ \AA}$, $c = 2,5 \text{ \AA}$. L'asse c rappresenta sempre la direzione della catena polimerica [23]. Lo spettro DRIFT (Figura 5) del tessuto preso in esame mostra bande e picchi di assorbimento caratteristici che variano per intensità da campione a campione, a seconda della natura e del tipo di fibre olefiniche studiate (ad alta, media e bassa densità). Le regioni di maggiore interesse analitico si trovano tra 3000 e 2800 cm^{-1} e tra 1500 e 1300 cm^{-1} . Nella prima troviamo due picchi forti: rispettivamente a 2919 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} dovuti alle vibrazioni di *stretching* del CH_2 . Nella seconda abbiamo due segnali intorno a 1470 e 1377 cm^{-1} per le deformazioni di *bending* del CH_3 . Infine nella zona dello spettro a più basse frequenze troviamo soprattutto le bande provocate dalle deformazioni, di bassa e media intensità, di *wagging*, *twisting* e *rocking* della molecola. Le maggiori differenze che si possono riscontrare tra uno spettro di PE ed un altro possono essere spiegate valutando il differente numero di legami e ramificazioni presenti [24].

Il diffrattogramma, riportato in Figura 6, mostra alcuni riflessi (hkl) nell'intervallo angolare che va da 10° in 2θ fino a quasi 60°. I riflessi del PE cadono invece nell'intervallo angolare compreso tra 20° e 55° lasciando vuota la regione con 2θ minore di 20°. Il picco di intensità massima del PE si presenta a 21,6° e altri due riflessi minori rispettivamente a 24,7° e 28,8°. Utilizzando il nostro data base, il miglior *fitting* si ottiene con il diffrattogramma corrispondente al PP. Infatti questo presenta la riflessione più intensa a 14,2° e molte altre di intensità via via minori che vanno a coprire l'intera regione angolare di nostro interesse. La presenza del PE non è però esclusa poiché molti dei suoi riflessi vanno a sovrapporsi con quelli del PP che ha una struttura cristallina monoclinica con costanti reticolari $a = 6,65$, $b = 20,96$, $c = 6,50 \text{ \AA}$ [25]. È molto probabile infatti che siano presenti entrambi i materiali, vista la facilità con cui il PE ed il PP sono utilizzati per la produzione di indumenti protettivi. La regione di riconoscimento del PE è sovrapponibile con quella del PP.

Lo spettro infrarosso del PVA (Figura 8) illustra il caratteristico assorbimento di *stretching* OH del gruppo alcolico che nella molecola forma legami idrogeno [26]. La formazione dei legami idrogeno, oltre a comportare

uno *shiftaggio* verso frequenze più basse, causa un forte allargamento della banda che si estende tra 3400 e 3300 cm^{-1} . Lo spettro evidenzia, inoltre, l'assorbimento di *bending* del CO attorno ai 1080 cm^{-1} . A poco meno di 3000 cm^{-1} cade, invece, l'assorbimento di *stretching* del legame CH mentre intorno ai 1450 cm^{-1} troviamo le vibrazioni di *bending* dell'OH e del CH_2 [27].

Bisogna ricordare che, nella preparazione del polimero, i processi industriali non prevedono la polimerizzazione del monomero corrispondente ma la parziale o completa idrolisi del polivinilacetato per rimozione del gruppo acetato. Questo spiega la presenza, nello spettro di alcuni campioni di PVA, di due picchi caratteristici a 1730 e 1235 cm^{-1} rispettivamente dovuti alle vibrazioni di *stretching* del CO e del CH_3CO relative ai gruppi acetato residui e presenti per circa il 12% all'interno dei campioni. Nel nostro caso non si sono riscontrati picchi residuali che facciano pensare ad un'apprezzabile presenza del gruppo acetato.

Caratteristico di questo materiale è un riflesso in DRX di intensità massima a $2\theta = 19,5^\circ$ e due riflessi di intensità minore a 11° e $22,5^\circ$ (Figura 9).

Lo spettro DRIFT del PAN è invece caratterizzato da quattro picchi principali a: 2940, 2243, 1732 e 1451 cm^{-1} (Figura 11). Il primo picco a 2940 cm^{-1} è dovuto alle vibrazioni di *stretching* del CH_2 ; il secondo allo *stretching* del gruppo CN con caratteristica banda stretta ed appuntita (*sharp band*); il terzo alle vibrazioni del gruppo carbonile CO [28]; mentre l'ultimo può essere ricondotto alle vibrazioni di *bending* del CH_2 . Nella zona delle bande a più bassa frequenza troviamo dei picchi tra 1200 ed 800 cm^{-1} dovute al CN ed al CH (a 1100-1000 cm^{-1} vibrazioni di *stretching* del CN; a 800 cm^{-1} deboli assorbimenti del CH) [29].

Il PAN avendo una struttura esagonale presenta nel suo diffrattogramma due picchi caratteristici (Figura 12). Il primo corrisponde alla riflessione primaria ($10\bar{a}0$) con $a = 1$ per $2\theta = 16,7^\circ$ e pari ad una distanza interplanare $d = 5,3 \text{ \AA}$, il secondo corrisponde ad una riflessione più debole di ordine superiore ($11\bar{a}0$) con $a = 2$ per $2\theta = 29,4^\circ$ e pari ad una $d = 3,05 \text{ \AA}$. Va ricordato che, per convenzione, l'identificazione dei piani cristallografici di una struttura esagonale sono indicati da quattro indici di Miller (hkil). L'indice i viene spesso omesso poiché è uguale a $-(h+k)$ per definizione [30]. Sebbene nella letteratura siano state evidenziate lievi variazioni nel parametro reticolare, il rapporto della spaziatura d tra i due picchi rimane quasi sempre $\sqrt{3}:1$ indicando proprio una struttura esagonale [31, 32].

Attualmente i dati presenti in letteratura riguardo gli effetti tossici derivanti dall'utilizzo delle MMOF non sono molti. La classe maggiormente studiata è quella delle fibre aramidiche in particolare le fibre para-aramidiche di dimensioni respirabili note come *respirable-sized fiber-shaped particulates* (RFP) [7, 10, 33-38]. Studi di inalazione condotti su ratti, per brevi periodi di tempo (2 settimane) con polveri di Kevlar [9] e con RFP [33] hanno mostrato l'induzione di una risposta immunitaria polmonare da parte dei macrofagi che decresce drasticamente in seguito alla cessata esposizione. In particolare nel caso delle esposizioni con le RFP, la *clearance* polmonare portava ad una riduzione della lunghezza delle fibre trattenute anche ad alte dosi (fino a 1300 RFP/ml). Uno studio più recente ha mostrato tuttavia pronunciati effetti infiammatori, lievi lesioni fibrotiche ed iperplastiche a dosi dell'ordine di 800 RFP/ml, mentre a dosi intermedie (200 RFP/ml) gli effetti risultavano più moderati fino a non osservare nessun effetto istopatologico a basse dosi (50 RFP/ml) [37].

I diversi studi hanno evidenziato comunque che le fibre inalate venivano quasi sempre ridotte a particelle durante la risposta immunitaria mediata dai macrofagi alveolari. Ciò è confermato anche da esperimenti condotti in vitro utilizzando la linea A549 di cellule epiteliali polmonari umane [38].

Per quanto riguarda gli altri materiali, in letteratura alcuni studi supportano evidenze di insorgenza di polmoniti interstiziali croniche in lavoratori impiegati nei processi industriali di filatura del nylon [39-43]. L'esposizione a fibre di nylon di dimensioni respirabili sembra infatti rappresentare un rischio se non la causa dell'insorgenza di lesioni polmonari, con conseguente risposta infiammatoria nei lavoratori impiegati nel settore, come discusso nel corso del *workshop* organizzato dall'Istituto nazionale statunitense per la salute e sicurezza del lavoro (NIOSH) [40].

Ben poco si conosce riguardo la tossicità del PVA; da uno studio condotto su lavoratori esposti a tali fibre sembrerebbe non esistere un aumento dell'incidenza di cancro polmonare rispetto a lavoratori non esposti [44]. Per i lavoratori del settore filatura di fibre di PP e PE si è riscontrata una perdita di funzionalità polmonare con presenza di patologie polmonari interstiziali [45, 46].

È noto che l'attività svolta dall'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) nel settore di studi di tossicità offre una valutazione del rischio cancerogeno di fondamentale importanza. Le definizioni dettate dalla classificazione IARC possono inoltre essere tradotte in termini numerici assegnando alle sostanze vari gradi di probabile cancerogenicità come presentato in Tabella 3.

TABELLA 3 - Descrizione delle categorie e relativa percentuale di probabilità di cancerogenicità secondo la classificazione IARC

Gruppo IARC	Descrizione	Probabilità di cancerogenicità
1	Cancerogeno accertato per l'uomo	100%
2A	Probabile cancerogeno per l'uomo	75%
2B	Possibile cancerogeno per l'uomo	50%
3	Non classificabile per la cancerogenicità per l'uomo	25%
4	Probabile non cancerogeno per l'uomo	0%

Secondo la IARC la maggior parte delle MMOF rientrano nel gruppo 3, ovvero "non classificabili per la cancerogenicità sull'uomo", in quanto non vi sono sufficienti studi che attestino una potenziale cancerogenicità di tali fibre [47]. In Tabella 4 è riportata la classificazione secondo la IARC.

TABELLA 4 - Classificazione di cancerogenicità delle MMOF secondo la IARC e loro valutazione di pericolosità riportata dall'OMS

Fibre artificiali organiche	IARC	OMS
ARAMIDICHE		
Meta-aramidiche -NH-R-NH-CO-R-CO-	* -	-
Para-aramidiche -NH-R-NH-CO-R-CO-	* 3	Medio
POLIACRILICHE		
Poliacrilonitrile -CH(CN) - CH ₂ -	* -	-
POLIAMMIDICHE	3 (NYLON 6)	-
POLIOLEFINICHE		
Polietilene -CH ₂ - CH ₂ -	* 3	Indeterminato
Polietilene ultrasensibile	-	-
Polipropilene -CH(CH ₃) - CH ₂ -	* 3	Indeterminato
POLIVINILICHE		
Polivinil cloruro -CH(Cl) - CH ₂ -	3	Indeterminato
Polivinil alcool	3	Indeterminato

* indica le sostanze ad elevata priorità di rivalutazione secondo la IARC

Si può notare che in Tabella 4 alcune delle fibre elencate sono contrassegnate da un asterisco, ciò sta ad indicare che tali sostanze risultano essere, riguardo la loro pericolosità, ad “elevata priorità di rivalutazione” tra queste rientrano le aramidiche come specificato nel rapporto della IARC n. 03/001 del 2003 [48].

Inoltre nella Tabella 4 è stata inserita anche la classificazione di pericolosità riportata dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) discussa durante il corso del seminario dal titolo, *Mechanisms of Fibre Carcinogenesis and Assessment of Chrysotile Asbestos Substitutes* (8-12 novembre 2005, Lione, Francia) durante il quale l'OMS ha deciso di raggruppare i diversi materiali in quattro macrogruppi di pericolosità: alta, media, bassa ed indeterminata. Anche in questo caso le fibre para-aramidiche sono state considerate di media pericolosità in quanto capaci di rilasciare fibre respirabili [49].

Al momento le relazioni dose-risposta relative a questi materiali non forniscono ancora informazioni utili per elaborare il corrispondente rischio. Pertanto si riscontra la necessità di continuare lo studio delle diverse classi di fibre sostitutive dell'amianto, tenendo in considerazione che la chiave per determinare la pericolosità di una fibra è l'insieme dei tre parametri: dose, dimensione e biopersistenza.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. World Health Organization International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon: IARC. 1987; 14(Suppl.7):106-116
2. Italia. Legge 27 marzo 1992, n. 257. Norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto. Gazzetta Ufficiale n. 87, Suppl. Ordinario n. 64, 13 aprile 1992
3. Kane AB, Moffetta P, Saracci R, Wilbourn JD. Mechanism of fibre carcinogenesis. IARC and WHO, Iarc Scientific Publications 1996;140
4. Warheit DB, Hartsky MA, MCHugh TA, Keller KA. Biopersistence of inhaled organic and inorganic fibers in the lungs of rats. Environ Health Perspect 1994;102:151-5
5. Warheit DB, Driscoll KE, Oberdoerster G, Walker C, Kuschner M, Hesterberg TW. Contemporary issues in fiber toxicology. Fundam Appl Toxicol 1995;25:171-83
6. Hodgson AA. The alternative raw materials. In: Hodgson AA (eds). Alternatives to asbestos - the pros and cons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley and Sons; 1989. Crit Rep Appl Chem 1989;26:18-36
7. Warheit DB, Reed KL, Webb TR. Man-Made Respirable-Sized Organic Fibers: What do we know about their toxicological profiles? Ind Health 2001;39:119-25
8. Galli E. Aramid fibres. Plast Compd 1981;4(6):21
9. Preston J. Aramid fibres. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 3rd ed. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley and Sons 1979:213-42
10. Reinhardt CF. Toxicology of aramid fibres. In: Proceedings of the National Workshop on Substitutes for Asbestos. Washington, DC. US Environmental Protection Agency 1980:443-9
11. Merriman EA. A safety-in-use program for para-aramid fibre. Presented at the American Industrial Hygiene Conference and Exposition, 5 June 1992. (Paper No. 232). Moss CE & Seitz T (1990) Hazard evaluation and technical assistance report. Cincinnati Ohio. National Institute of Occupational Safety and Health 1992
12. International Labour Office (ILO). Safety in the use of mineral and synthetic fibres. Working document prepared for the Meeting of Experts on Safety in the Use of Mineral and Synthetic Fibres. Geneva: ILO;1989
13. Hoffman AS. Medical applications of polymeric fibers. Appl Polym Symp 1977;31:313-34
14. Vincent JH. Aerosol Science for Industrial Hygienists. Kidlington Oxford (UK): Elsevier Science Ltd; 1995
15. Warheit DB, Johnson NF. Symposium on health effects of inhaled fibrous materials. Toxicol Sci 1990;15:633-40

16. Northolt MG, Van Aartsen JJ. On the crystal and molecular structure of poly (p-phenylene terephthalamide). *Polymer letters edition* 1973;11:333-7
17. Tashiro K, Kobayashi M, Tadokoro H. Elastic Moduli and Molecular Structures of Several Crystalline Polymers, including Aromatic Polyamides. *Macromolecules* 1977;10:413-20
18. Benrashid R, Tesoro G, MCKenzie MT. Diffuse reflectance FTIR of surface-modified Kevlar. *SPIE* 1989;1145/HC:467-70
19. Chatzi EG, Ishida H, Koenig JL, et al. An Ftir Study of the water absorbed in Kevlar-49 Fibers. *Applied Spectroscopy* 1986; 40(6):792-886
20. Rao Y, Waddon AJ, Farris RJ. The evolution of structure and properties in poly (p-phenylene terephthalamide) fibers. *Polymer* 2001;42:5925-35
21. Jain A, Vijayan K. Kevlar 49 fibres: thermal expansion coefficients from high temperature X-ray data. *Current Science* 2000;78(3):331-5
22. Jain A, Vijayan K. Forbidden reflections from aramid PPTA-A novel correlation with stacking faults. *Bull. Mater. Sci* 2004;27:47-50
23. Butler M, Donald A, Bras W, Mant G, Derbyshire G, Ryan A. A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of In-Situ Deformation of Isotropic Polyethylene. *Macromolecules* 1995;28:6383-93
24. Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing* 2002;21(5):557-63
25. Immirzi A, Iannelli P. A whole pattern approach to structure refinement problems of fibrous materials. Application to isotactic polypropylene. *Macromolecules* 1988;21:768-73
26. Monaco S. Riutilizzo di idrolizzato proteico dalla scarnatura delle pelli. Pisa. Università di Pisa etd-11172004-183951 Facoltà di Ingegneria. 2004; p.35,74,96
27. Ogura K, Saino T, Nakayama M, Shiigi H. The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline-poly (vinyl alcohol) composite film. *J Mater Chem* 1997;7(2):2363-6
28. Jia Z, Yang Y. Surface modification of polyacrylonitrile (PAN) fibers by grafting of natural polymer-soybean protein (SP). *Polymer Bull* 2007;59:13-23
29. Howell HE, Patil SA. Analytical characterization of weather-degraded polyacrylonitrile fiber. *J Appl Polymer Sci* 1992;44(9):1523-9
30. International Tables for X ray Crystallography, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publisher; 1989
31. Davidson JA, Jung HT, Hudson SD, Percec S. Investigation of molecular orientation in melt-spun high acrylonitrile fibers. *Polymer* 2000;41:3357-64
32. Hobson RJ, Windle AH. Crystalline structure of atactic polyacrylonitrile. *Macromolecules* 1993; 26:6903-7
33. Warheit DB, Kellar KA, Hartsky MA. Pulmonary cellular effects in rats following aerosol exposure to ultrafine Kevlar aramid fibrils: evidence for biodegradability of inhaled fibrils. *Toxicol Appl Pharmacol* 1991; 116:225-39
34. Warheit DB, Hartsky MA, Webb TR. Biodegradability of inhaled p-aramid respirable fibre-shaped particulates: representative of other synthetic organic fibre-types? *Int Arch Occup Environ Health* 2000; 73(Suppl):75-8
35. Warheit DB, Hart GA, Hesterberg TW, Collins JJ, Dyer WM, Swaen GM, Castranova V, Soiefer AI, Kennedy GL Jr. Potential pulmonary effects of man-made organic fiber (MMOF) dusts. *Crit Rev Toxicol* 2001;31:697-736
36. Warheit DB, Hartsky MA, Reed KL, Webb TR. Biodegradability of inhaled para-aramid respirable-sized fiber-shaped particulates: mechanistic in vivo and in vitro studies. *Toxicol Appl Pharmacol* 2001;174:78-88
37. Bellmann B, Creutzenberg O, Dasenbrock C, Ernst H, Pohlmann G, Muhle H. Inhalation tolerance study for p-aramid respirable fiber-shaped particulates (RFP) in rats. *Toxicol Sci* 2000;54:237-50
38. Warheit DB, Reed KL, Stonehuerner JD, Ghio AJ, Webb TR. Biodegradability of para-aramidic respirable-sized fiber-shaped particulates (RFP) in human lung cells. *Toxicol Sci* 2006;89:296-303

39. Warheit DB, Webb TR, Reed KL, Hansen JF, Kennedy GL Jr. Four-week inhalation toxicity study in rats with nylon respirable fibers: rapid lung clearance. *Toxicology* 2003;192:189-210
40. Eschenbacher WL, Kreiss K, Loughheed MD, Pransky GS, Day B, Castellan RM. Nylon flock-associated interstitial lung disease. *Am J Respir Crit Care Med* 1999;159:2003-8
41. Kern DG, Crausman RS, Durand KT, Nayer A, Kuhn C 3rd. Flock worker's lung: chronic interstitial lung disease in the nylon flocking industry. *Ann Intern Med* 1998;129:261-72
42. Kern DG, Kuhn C 3rd, Ely EW, Pransky GS, Mello CJ, Fraire AE, Müller J. Flock worker's lung: broadening the spectrum of clinicopathology, narrowing the spectrum of suspected etiologies. *Chest* 2000;117:251-9
43. Porter DW, Castranova V, Robinson VA, Hubbs AF, Mercer RR, Scabilloni J, Goldsmith T, Schwegler-Berry D, Battelli L, Washko R, Burkhart J, Piacitelli C, Whitmer M, Jones W. Acute inflammatory reaction in rats after intratracheal instillation of material collected from a nylon flocking plant. *J Toxicol Environ Health A* 1999;57:25-45
44. Morinaga K, Nakamura K, Kohyama N, Kishimoto T. A retrospective cohort study of male workers exposed to PVA fibers. *Ind Health* 1999;37:18-21
45. Atis S, Tutluoglu B, Levent E, Ozturk C, Tunaci A, Sahin K, Saral A, Oktay I, Kanik A, Nemery B. The respiratory effects of occupational polypropylene flock exposure. *Eur Respir J* 2005;25:110-7
46. Barroso E, Ibañez MD, Aranda FI, Romero S. Polyethylene flock-associated interstitial lung disease in a Spanish female. *Eur Respir J* 2002;20:1610-2
47. World Health Organization International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Lyon: IARC.1987;19(7):70
48. World Health Organization International Agency for Research on Cancer (IARC). Report of an Ad-Hoc IARC Monographs Advisory Group on Priorities for Future Evaluations. Lyon: IARC Internal Report.2003;03/001
49. World Health Organization. Summary Consensus Report. WHO Workshop on Mechanisms of Fibre Carcinogenesis and Assessment of Chrysotile Asbestos Substitutes, 8-12 November 2005, Lyon, France [online] Ginevra: OMS; 2006 [consultato febbraio 2009]. URL:http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/summary_report.pdf

