

Atti "Salute e sicurezza nelle attività di galvanica" – ed. CIMAL – Milano (2005) 46 - 52

Monitoraggio ambientale dell'esposizione a cromo: i risultati dello studio PPTP – Galvanica

D.M. Cavallo^{a*}, M. Taronna^b, A. Cattaneo^b, E. Galli^a, C. Peruzzo^b

^aDipartimento di Scienze Chimiche ed Ambientali, Università degli Studi dell'Insubria, Como

^bDipartimento di Medicina del Lavoro, Università degli Studi, Milano

Riassunto. Nell'ambito dello studio PPTP-Galvanica della Regione Lombardia, sono state effettuate indagini di monitoraggio ambientale personali ed in postazione fissa (centro ambiente) al fine di caratterizzare l'esposizione a particolato, ed in particolare modo a cromo esavalente, degli addetti alle attività di galvanica. Dall'esame dei risultati emerge che, in condizione di corretto rispetto delle norme di igiene sul lavoro, le condizioni di processo e di protezione sono tali da assicurare il più ampio rispetto dei limiti previsti. In particolare il campione ha mostrato condizioni ottime nelle grosse realtà aziendali (dove è ormai in uso un sistema di lavorazione a "ciclo chiuso"), molto buone nelle aziende di medie dimensioni e picchi più problematici di circa 40 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ in quelle a conduzione familiare (1 o 2 addetti). Ai fini della valutazione del rischio, non si può quindi escludere che situazioni di lavoro particolari possano portare ad un'esposizione a cromo esavalente meritevole di maggiore attenzione.

Parole chiave: Monitoraggio ambientale; Cromo esavalente; Galvanica.

1. Introduzione

Il processo galvanico permette di ottenere rivestimenti metallici tramite l'elettrodeposizione di metalli o leghe su superfici metalliche o inerti. L'elettrodeposizione avviene all'interno di una cella elettrolitica in cui è presente in soluzione (o allo stato fuso) un elettrolita ovvero un composto che, in soluzione, è scisso in ioni positivi e negativi. Sfruttando il fenomeno dell'elettrolisi, che consiste in un processo chimico di ossidoriduzione regolato dalla corrente elettrica, nella cella sono immersi due elettrodi, anodo (+) e catodo (-), collegati ad un generatore di corrente continua. Per effetto del campo elettrico creato dalla differenza di potenziale

* Telefono: 031 326239 Fax: 031 326230

Indirizzo: Via Valleggio, 11 – 22100 Como

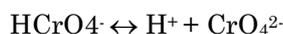
E-mail: domenico.cavallo@uninsubria.it

applicata tra i due elettrodi dal generatore di corrente, i cationi (+) migrano verso il catodo dove acquistano elettroni e si riducono (l'acquisto di elettroni permette la neutralizzazione della carica); gli anioni (-) invece sono attratti dall'anodo dove, ossidandosi, perdono elettroni raggiungendo la condizione di neutralità della carica.

A seconda delle caratteristiche fisiche e funzionali che si vogliono conferire agli oggetti sottoposti a cromatura, i bagni galvanici di cromatura possono essere distinti in due categorie: "decorativi", quando l'obiettivo del trattamento è migliorare l'estetica con l'elettrodeposizione di uno strato molto sottile di cromo; "funzionali a spessore" quando è importante attribuire all'oggetto specifiche proprietà quali ad esempio la resistenza all'abrasione, alla corrosione e alle alte temperature; lo strato di cromo, generalmente meno sottile di quello con funzione esclusivamente decorativa, può conferire ad un particolare meccanico, come ad esempio rulli e cilindri da stampa, pistoni per motori a combustione interna, stampi per materie plastiche, la necessaria durezza per resistere all'usura.

I bagni di cromatura più frequentemente utilizzati sono preparati sciogliendo in acqua anidride cromica (triossido di cromo) CrO_3 sotto forma di scaglie o perle; in soluzione acquosa il cromo, in funzione del pH, si trova come acido cromico H_2CrO_4 e come acido dicromico $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; negli equilibri elettrochimici in soluzione, il cromo si trova sempre allo stato esavalente, il più reattivo e pericoloso per la salute dei lavoratori.

Nel dettaglio sono riportate le reazioni chimiche che avvengono nel bagno elettrolitico al momento della dissoluzione dell'anidride cromica:



Nei bagni di cromatura il quantitativo di anidride cromica può variare approssimativamente tra 250 e 400 g/l; si trovano, come impurezze, anche solfati sotto forma di ione SO_4^{2-} .

Dato l'elevato contenuto di acido cromico, le soluzioni hanno una notevole acidità. Oltre ai solfati e agli ioni derivanti dagli equilibri di dissociazione dell'acido cromico, un bagno galvanico per cromatura può contenere fluoruri e altri additivi che migliorano la qualità dello strato depositato. Il grado di brillantezza delle superfici dipende dalla densità della corrente, dalla temperatura del bagno e dal rapporto tra il contenuto di anidride cromica e la concentrazione dei solfati.

Nel seguito sono descritti la composizione standard dei bagni ed alcuni parametri operativi, come temperatura, pH, densità di corrente e tensione applicata agli elettrodi per i trattamenti di elettrodeposizione che impiegano anidride cromica.

Bagno per la cromatura: composizione e caratteristiche	
Anidride cromica CrO ₃	da 250 a 400 g/l
Solfati SO ₂ -	da 2 a 4 g/l
Temperatura del bagno	da 30 a 50 °C
Densità di corrente	da 80 a 200 mA/cm ²
Efficienza catodica	da 10 a 20%
Tensione applicata	da 3 a 6 V

Tabella 1

La preparazione dei bagni è piuttosto semplice, poiché è sufficiente sciogliere lentamente gli ingredienti nella vasca; i solfati invece, in aggiunta a quelli che accompagnano l'anidride cromica a livello d'impurezze, generalmente sono aggiunti successivamente come acido solforico o solfato di cromo in ragione dell'1% della concentrazione di anidride cromica. In effetti occorre sempre la presenza di piccole quantità di anioni (1% in peso), il più comune dei quali è l' SO₄²⁻, che fungono da catalizzatori. La mancanza di questi ioni può portare alla formazione di macchie lattiginose sul deposito, mentre un loro eccesso porta a cromature incomplete o poco lucenti.

In soluzione acquosa, il cromo esavalente è un energico ossidante, la cui forza dipende dal pH, che può reagire con sostanze organiche (ad esempio le tracce di oli lubrificanti che aderiscono ai pezzi trattati), riducendosi a cromo trivalente, la cui concentrazione nel bagno perciò tende ad aumentare nel tempo. L'accumulo di cromo trivalente però deve essere evitato, poiché in concentrazioni eccessive pregiudica la brillantezza del deposito, e i bagni devono essere rigenerati periodicamente, mediante l'ossidazione per via elettrolitica. Per ovviare parzialmente al problema, sono di solito utilizzati anodi insolubili in lega piombo-antimonio oppure piombo-stagno che esercitano un'azione ossidante sul cromo trivalente ritrasformandolo in esavalente; il cromo in soluzione andrà a comporre il rivestimento del pezzo rendendo necessario il reintegro dell'anidride cromica (spesso quotidiano) come rinforzo.

2. Rischi di natura igienistico – ambientale nell'industria galvanica

Nel comparto delle industrie galvaniche il rischio di sviluppo e di diffusione nell'ambiente di lavoro di vapori nocivi è certamente il più rilevante, soprattutto per il cromo esavalente. Per ridurre efficacemente l'esposizione ad agenti tossico-nocivi le vasche di lavorazione sono generalmente munite di aspirazione localizzata tale da garantire una adeguata velocità di cattura (detta anche velocità di captazione è la velocità minima in ogni punto della fessura a bordo vasca necessaria per vincere le altre correnti convettive locali - dovute ad effetti termici, movimenti dei telai, ecc. - e trascinare gli inquinanti all'interno del dispositivo di aspirazione). Il flusso di

aspirazione è stabilito in base alle caratteristiche del bagno, alla temperatura di esercizio e ai prodotti impiegati, mentre le fessure di aspirazione sono collocate verso l'interno della vasca seguendone di solito il perimetro. La disposizione costruttiva di solito più frequente è del tipo push-pull in cui l'aria è soffiata attraverso una fessura a bordo vasca ed è aspirata da un'altra fessura collocata sul lato opposto con identica portata (solitamente l'aspirazione localizzata ha una portata compresa tra i 2000 e i 3000 m³/m² di superficie libera del bagno). I sistemi di aspirazione locale più avanzati permettono l'eliminazione separata di ossigeno e idrogeno, generati durante le fasi elettrolitiche, evitando l'originarsi di miscele esplosive estremamente pericolose e la formazione di vapori contenenti acido cromico per trascinamento.

Soprattutto per limitare quest'ultimo fenomeno e per contenere parte dell'evaporazione dovuta alle alte temperature di esercizio, si utilizzano di norma sistemi flottanti, come tensioattivi in polvere e palline di materiale plastico, posti sulla superficie del bagno di cromatura. L'aspirazione locale è di solito prevista solo per le vasche che effettuano cromatura (con temperature di esercizio elevate e conseguente evaporazione) e non per le vasche di trattamento o di lavaggio che hanno concentrazioni di inquinanti minori e funzionano a temperatura ambiente; di solito quindi, all'aspirazione localizzata, è affiancato un sistema di ventilazione generale che garantisca i necessari ricambi d'aria favorendo la diluizione degli inquinanti generati in tutte le fasi di lavorazione.

Un altro fattore di rischio non trascurabile è sicuramente la manipolazione dei reattivi necessari per la composizione dei bagni galvanici e il rinforzo delle concentrazioni delle soluzioni di pretrattamento. Gli addetti, durante le operazioni di manipolazione dei prodotti chimici e di pulizia periodica della vasca, devono indossare adeguati dispositivi di protezione individuali (in accordo con quanto previsto dal D.Lgs. 626/94 e successive modifiche ed integrazioni) quali occhiali con protezione laterale, guanti e grembiule in plastica; l'uso di DPI è previsto anche per le fasi di trasferimento dei pezzi con la dotazione dei lavoratori di guanti adeguati al rischio e grembiule in plastica.

3. Lo studio PPTP – Galvanica

Sopralluoghi preliminari

Nell'ambito dello studio PPTP-Galvanica della Regione Lombardia, i sopralluoghi preliminari sono stati effettuati ad opera del personale della ASL di Como.

Particolare attenzione è stata posta nei confronti del ciclo produttivo, delle materie prime utilizzate in azienda (in particolare è stato indagato l'uso di preparati a base di cromo esavalente, anche con l'ausilio delle schede di sicurezza), dei sistemi di abbattimento presenti sull'impianto e negli ambienti di lavoro e dell'utilizzo dei dispositivi individuali di protezione: dove disponibili, sono anche stati acquisiti i dati di monitoraggio ambientale e biologico.

Per fare questo è stata richiesta la collaborazione dei titolari e/o dei lavoratori (RSPP, RLS).

L'indagine è stata inoltre approfondita mediante la compilazione di un questionario igienistico mirato per il comparto delle galvaniche, in particolare attraverso due schede di rilevazione dati sul ciclo tecnologico.

Metodologia di indagine

L'indagine ha previsto un piano di monitoraggio ambientale e biologico su lavoratori direttamente esposti al rischio cromo esavalente nella provincia di Como (14 aziende). In questa sede verranno presentati solo i risultati del monitoraggio ambientale.

Il monitoraggio ambientale è stato eseguito mediante campionatori sia personali che centro ambiente per la determinazione del cromo aerodisperso sugli aerosol di particelle inalabili solide e liquide (raccolti su filtri a membrana di esteri misti di cellulosa) che si disperdono nell'aria ambiente.

4. Risultati

I risultati delle indagini ambientali sono riportati nelle tabelle che seguono; in particolare vengono rappresentati i principali valori statistici descrittivi suddividendo i campionamenti in postazione fissa a centro ambiente (zona carico e scarico ed in prossimità delle vasche di cromatura) e le determinazioni personali (operatori addetti al carico e scarico delle vasche e addetti alla cromatura).

Zona Carico e Scarico	Polveri mg/m ³	Cr ⁶⁺ Sol µg/m ³	Cr ⁶⁺ Insol µg/m ³	Cromo Calcinato µg/m ³	Cromo Totale µg/m ³
media	0,238	0,031	0,018	0,037	0,365
mediana	0,209	0,052	0,010	0,014	0,073
DS	0,252	0,562	0,023	0,056	0,634
massimo	0,629	1,810	0,095	0,214	2,119
minimo	0,061	0,010	0,010	0,010	0,031

Tabella 2

Addetti Carico e Scarico	Polveri mg/m ³	Cr ⁶⁺ Sol µg/m ³	Cr ⁶⁺ Insol µg/m ³	Cromo Calcinato µg/m ³	Cromo Totale µg/m ³
media	0,494	0,801	0,058	0,085	0,944
mediana	0,505	0,597	0,020	0,034	0,690
DS	0,256	0,908	0,077	0,108	1,056
massimo	0,932	3,209	0,295	0,391	3,895
minimo	0,001	0,000	0,007	0,010	0,062

Tabella 3

Zona Vasca Cromatura	Polveri mg/m ³	Cr ⁶⁺ Sol µg/m ³	Cr ⁶⁺ Insol µg/m ³	Cromo Calcinato µg/m ³	Cromo Totale µg/m ³
media	0,345	2,181	0,066	0,080	2,326
mediana	0,302	0,129	0,010	0,026	0,176
DS	0,383	4,629	0,122	0,112	4,821
massimo	1,612	14,703	0,410	0,406	15,208
minimo	0,058	0,003	0,010	0,010	0,029

Tabella 4

Addetti Cromatura	Polveri mg/m ³	Cr ⁶⁺ Sol µg/m ³	Cr ⁶⁺ Insol µg/m ³	Cromo Calcinato µg/m ³	Cromo Totale µg/m ³
media	0,299	2,355	0,133	0,080	2,568
mediana	0,239	0,274	0,010	0,030	0,323
DS	0,272	6,898	0,542	0,101	7,463
massimo	0,701	37,725	3,002	0,370	40,847
minimo	0,088	0,084	0,003	0,007	0,016

Tabella 5

5. Conclusioni

Dall'esame dei risultati esposti in modo riepilogativo per quanto attiene al monitoraggio ambientale, emerge che, in condizione di corretto rispetto delle norme di igiene sul lavoro, le condizioni di processo e di protezione sono tali da assicurare il più ampio rispetto dei limiti previsti.

Frazione di cromo	TLV-TWA (µg/m ³)
Cr (VI) solubile	50
Cr (VI) insolubile	10
Cr (III) e metallico totale	500

Tabella 6

In particolare il campione ha mostrato condizioni ottime nelle grosse realtà aziendali (dove è ormai in uso un sistema di lavorazione a "ciclo chiuso"), molto buone nelle aziende di medie dimensioni e picchi più problematici di circa 40 µg/m³ in quelle a conduzione familiare (1 o 2 addetti). Ai fini della valutazione del rischio,

non si può quindi escludere che situazioni di lavoro particolari possano portare ad un'esposizione a cromo esavalente meritevole di maggiore attenzione.

Bibliografia

American Conference of Governmental Industrial Hygienists – Industrial ventilation, a manual of recommended practices – ACGIH ed. – Cincinnati, 1998.

E. Bertorelle – Trattato di Galvanotecnica – Hoepli – Milano, 1960.

Methode de prelevement d'aerosols, d'acides, de bases et de sels – Cahiers de Notes Documentaires – 1982; 129: 553 – 563.

Regione Emilia Romagna, USL n. 28-Bologna Nord, II monitoraggio biologico nei presidi multizonali di prevenzione, Bologna 1988 (Contributi 20).

USL n. 10 Treviso – Salute ed industria galvanica – 1987.

USL n. 16 Lecco – Indagine sui rischi lavorativi nel comparto dell'industria galvanica – 1988.

V. Foà, G.F. Peruzzo (a cura di) – Rischi e danni nell'industria galvanica – Giornate seminariali di aggiornamento – Milano, 1980.