



“Le problematiche nella determinazione delle proprietà chimico-fisiche delle sostanze per il dossier Reach”

INNOVHUB - STAZIONI SPERIMENTALI PER L'INDUSTRIA

D. Mariani – Divisione Stazione Sperimentale per gli Oli e i Grassi
A. Lunghi – Divisione Stazione Sperimentale Combustibili



MISSION

Innovhub – Stazioni Sperimentali per l'industria, Azienda Speciale della Camera di Commercio di Milano, si propone di essere un **centro nazionale di ricerca, innovazione e trasferimento tecnologico** specializzato nella soluzione alle esigenze delle imprese dei settori contribuenti afferenti alle industrie **tessili, cartarie**, dei **combustibili**, degli **oli** e dei **grassi** e a supporto e della pubblica amministrazione.

Innovhub-SSI mira a migliorare la competitività del tessuto economico nazionale attraverso la **promozione ed il sostegno dell'innovazione e dello sviluppo scientifico e tecnologico**.

ATTIVITÀ E SERVIZI

- ✓ ricerca industriale e sviluppo sperimentale;
- ✓ analisi, prove e controlli;
- ✓ certificazione di prodotti e di processi produttivi;
- ✓ formazione, informazione, documentazione, divulgazione, promozione;
- ✓ normazione tecnica a livello nazionale e internazionale;
- ✓ supporto alla ricerca, sviluppo e innovazione delle imprese, anche in collaborazione con partner esterni.



ORGANIZZAZIONE

L'**Azienda** si articola in **5 divisioni** dotate di attrezzature moderne e laboratori altamente specializzati.

Divisione **Innovazione** - Laboratorio **Cisgem**

Divisione Stazione Sperimentale per la **Carta, cartoni e paste**
per carta

Divisione Stazione Sperimentale per i **Combustibili**

Divisione Stazione Sperimentale per le **Industrie degli Oli e dei Grassi**

Divisione Stazione Sperimentale per la **Seta**



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



STAZIONE SPERIMENTALE
PER LA SETA

Stazione Sperimentale Oli e Grassi (SSOG)

I servizi offerti dalla divisione SSOG sono:

- ✓ Ricerca applicata
- ✓ Analisi e prove
- ✓ Assistenza tecnica e consulenza alle aziende
- ✓ Documentazione e informazione
- ✓ Formazione
- ✓ Normazione nazionale ed internazionale (partecipazione ai lavori)
- ✓ Certificazione di prodotti e processi produttivi



Settori di riferimento:

- ✓ Semi e frutti oleaginosi, oli e grassi vegetali e animali e derivati (proteine vegetali, lecitine, ecc.)
- ✓ Oli minerali e lubrificanti
- ✓ Detersivi e tensioattivi
- ✓ Pitture e vernici
- ✓ Prodotti cosmetici e di igiene personale

Stazione Sperimentale per i Combustibili (SSC)



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI

I servizi offerti dalla divisione SSC sono:

- ✓ analisi e consulenze sui combustibili
- ✓ ricerca e sperimentazione, sviluppando sia temi di ricerca promossi e finanziati autonomamente sia progetti commissionati da terzi (industrie, enti pubblici, privati)
- ✓ formazione tecnica

Settori di riferimento:

- ✓ combustibili tradizionali (petrolio, carbone, gas) e principali prodotti derivati
- ✓ combustibili alternativi (biocombustibili, combustibili da rifiuti, biomasse), attraverso analisi, studi e ricerche su molteplici aspetti: merceologici, energetici, motoristici, ambientali, di sicurezza e normativi

Test di biodegradabilità

Ready Biodegradability:

OECD 301B,

Direttiva 67/548/CEE all. V C.4-C G.U. CE 196 16/08/1967
(CO2 evolution test: modified Sturm test)



La Biodegradazione Completa consiste nella totale degradazione (mineralizzazione), ad opera di microorganismi, di un composto organico in composti inorganici.



Il metodo è applicabile per testare la
biodegradabilità completa
(ready) di qualunque
sostanza organica non
volatile nell'arco di 28
giorni

è inserito nell'elenco
prove accreditate
del Dipartimento Detergenti e
Tensioattivi ed è pertanto
eseguito in conformità a quanto
prescritto dalla norma
UNI 17025.

I Laboratori ISSI (SSOG e SSC) eseguono test per la determinazione di proprietà Chimico-Fisiche e Ecotossicologiche per il REACH e sono inseriti:

- ✓ nell'**Annuario dei Laboratori CentroREACH** strutture selezionate per svolgere i test e le rispettive analisi grazie alla rispondenza ai requisiti di accreditamento **UNI CEI EN ISO 17025/2005 (ACCREDIA)** e certificazione BPL (Ministero della Salute)
- ✓ nella "**Rete nazionale di sportelli per l'informazione e l'assistenza tecnica alle imprese**" Ministero della Salute prevista per l'attuazione del servizio REACH a livello territoriale, assieme ad autorità locali, organismi pubblici e privati presenti sul territorio come da (Decreto del Ministero della Salute 22 novembre 2007)

Prove Chimico-Fisiche per il REACH (valide anche per SDS)

A 1 Temperatura di
Fusione/congelamento

A 2 Temperatura di ebollizione

A 3 Densità relativa

A 4 Tensione di vapore

A 5 Tensione superficiale

A 6 Idrosolubilità

A 8 Coefficiente di ripartizione

A 9 Punto di infiammabilità

A 10 Infiammabilità (Solidi)

A 11 Infiammabilità (Gas)

A 12 Infiammabilità (Contatto con acqua)

A 13 Proprietà piroforiche di solidi e liquidi

A 14 Proprietà esplosive

A 15 Temperatura di autoaccensione (Liq., Gas)

A 16 Temperatura di autoaccensione relativa

A 17 Proprietà ossidanti (Solidi)

A 21 Proprietà ossidanti (Liquidi)

Caratterizzazioni spettrali (UV, IR, NMR)

Granulometria

Viscosità

Densità

Valutazione preliminare sulle Proprietà Esplosive

Valutazione preliminare sulle Proprietà Ossidanti

La **SSC** effettua anche prove per la classificazione **GHS** e per la sicurezza trasporti (**ADR**)

A.1. - TEMPERATURA DI FUSIONE/CONGELAMENTO

La determinazione non è richiesta per sostanze con **punto di fusione $< -20^{\circ}\text{C}$** .

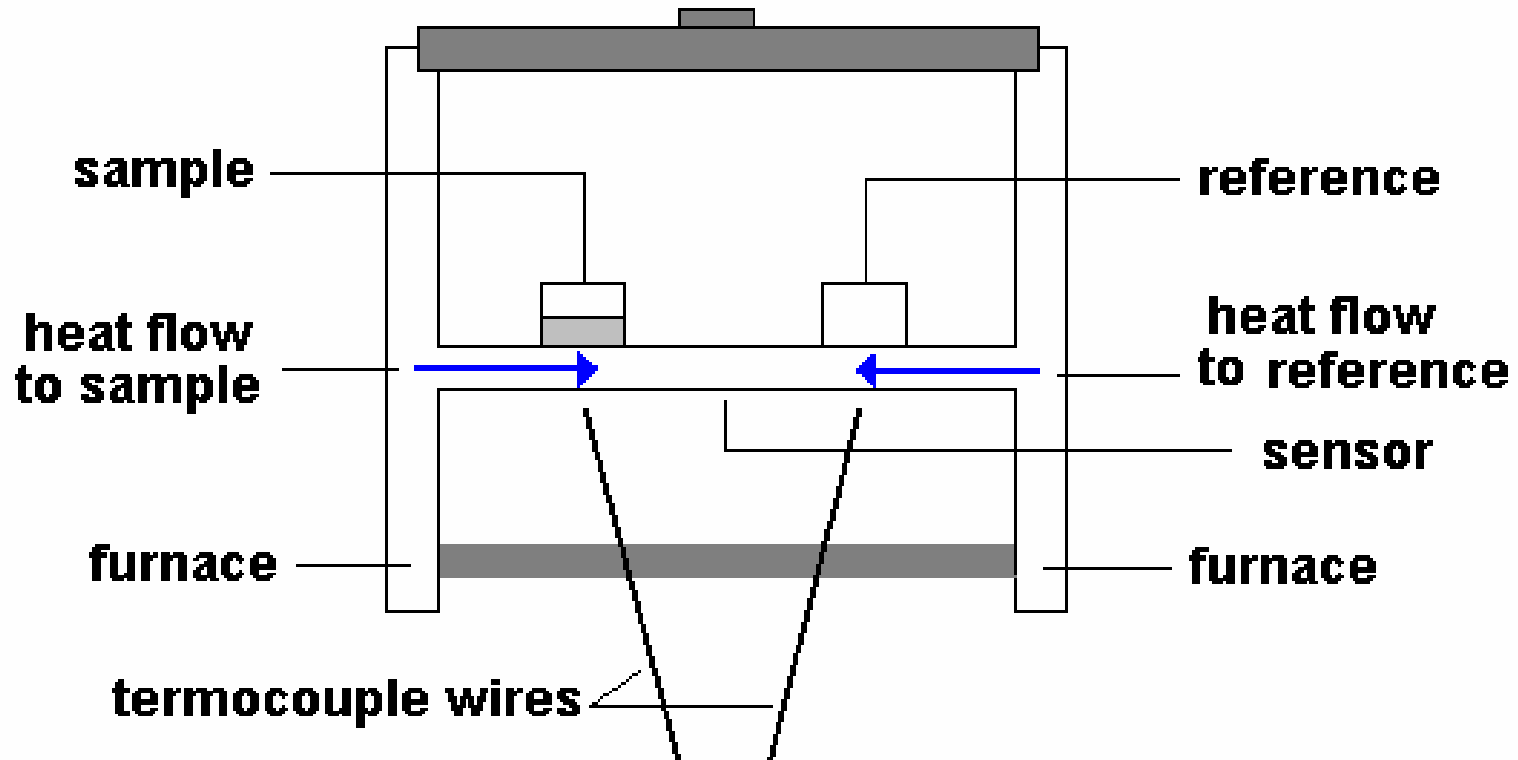
Il valore della temperatura di fusione è considerevolmente influenzato dalla presenza di impurezze.

A.2. - TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE

Determinazione non richiesta per gas, sostanze solide con punto di fusione $>300^{\circ}\text{C}$, **sostanze che si decompongono** prima di arrivare all'ebollizione (temperatura di decomposizione determinabile mediante DSC con metodo **ASTM E537-07**).

Natura e concentrazione delle impurezze influenzano il punto d'ebollizione.

Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)





Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

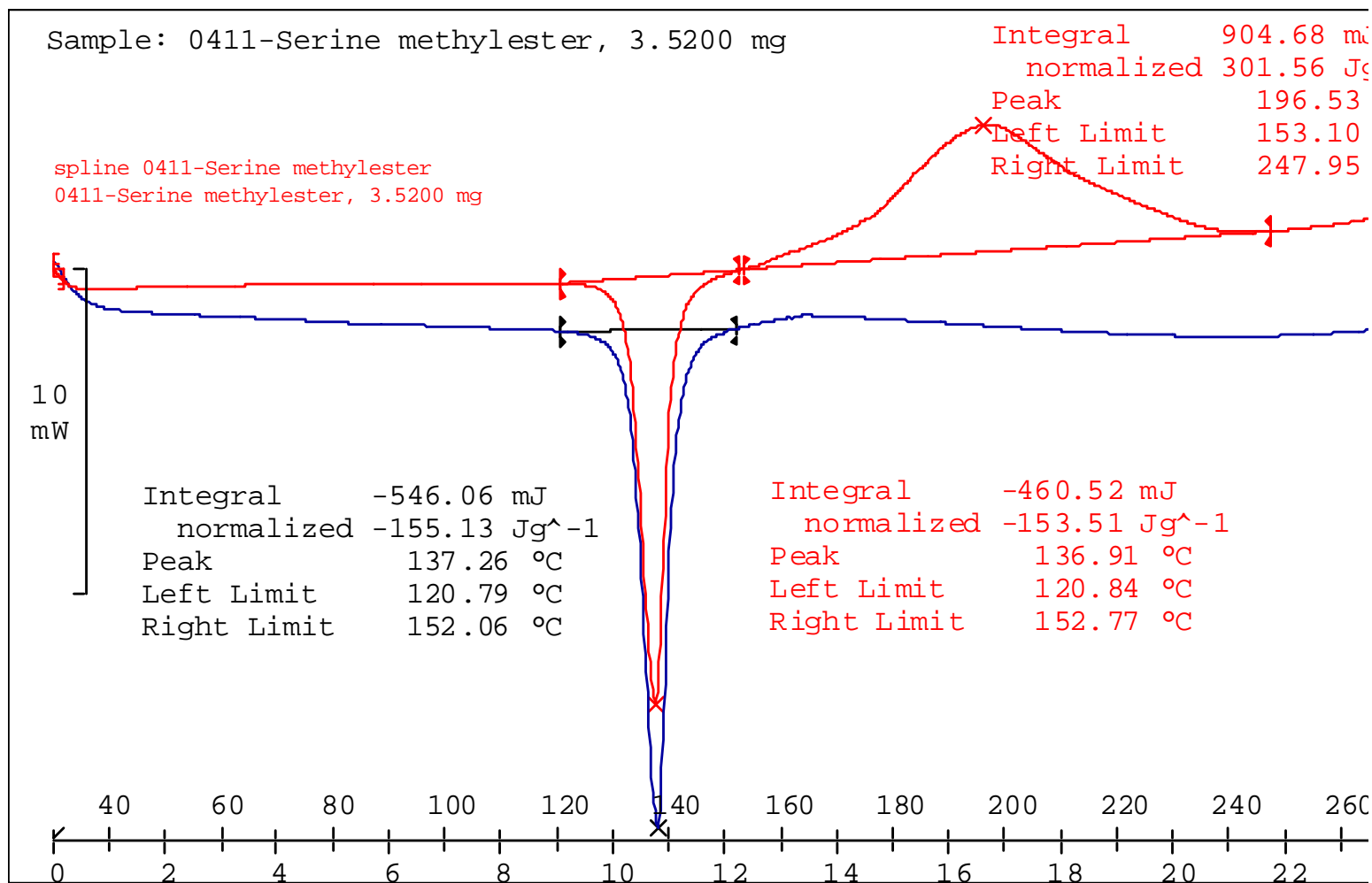




Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)



Esempi di curve DSC



A.3. - DENSITÀ RELATIVA

Determinazione non richiesta quando la sostanza:

- *è stabile nella soluzione di un determinato solvente e la densità della soluzione è prossima a quella del solvente (è sufficiente stabilire se la densità della soluzione è maggiore o minore di quella del solvente);*
- *è allo stato gassoso a temperatura ambiente*

A.4. - TENSIONE DI VAPORE

Determinazione non richiesta qualora:

- *il **punto di fusione** sia $>300^{\circ}\text{C}$;*
- *il punto di fusione sia **compreso tra 200 e 300°C** (in questo caso è sufficiente avere un valore limite ottenuto sperimentalmente o con un metodo di calcolo riconosciuto)*
- *il punto di ebollizione normalizzato sia $<30^{\circ}\text{C}$.*

A.4. - TENSIONE DI VAPORE

Innovazione e ricerca

Per singole sostanze organiche è preferibile l'uso di dati sperimentali, o ricavati da una valutazione critica della letteratura, rispetto a quelli ottenuti da un calcolo modellistico.

Nel caso di miscele, il dato sperimentale rappresenta quello del componente con tensione di vapore più elevata. I dati relativi ai singoli componenti si possono derivare da calcoli modellistici.

Ai fini del trasporto, una sostanza è classificata pericolosa, se la tensione di vapore a 50°C è minore di 300 kPa, oppure si trova totalmente allo stato gassoso alla pressione normalizzata di 101,3 kPa.

A.5. - TENSIONE SUPERFICIALE

Innovazione e ricerca

La determinazione deve essere eseguita solo nel caso in cui:

- *si possano predire, su basi strutturali, proprietà tensioattive per la sostanza in esame;*
- *le proprietà tensioattive rientrino tra le caratteristiche desiderate.*

Determinazione non richiesta qualora la solubilità della sostanza sia <1 mg/l a 20°C.

Le concentrazioni delle soluzioni da usare nelle prove devono essere in linea con le raccomandazioni di OECD TG 115 (1995).

A.6. - IDROSOLUBILITÀ

Determinazione da non eseguire quando la sostanza sia:

- *idroliticamente instabile a pH = 4, 7 e 9 (tempo dimezzamento vita: < 12 ore);*
- *prontamente ossidabile in acqua;*
- *infiammabile al contatto con acqua.*

In presenza di apparente insolubilità in acqua, eseguire la prova sino al limite di rivelazione previsto dal metodo prescelto.

A.6. - IDROSOLUBILITÀ

Nel caso di miscele complesse, la solubilità dipende dalla quantità di sostanza sottoposta a prova. Per questo motivo, effettuare almeno due aggiunte (ad es. 100 mg/l e 1000 mg/l).

L'analisi TOC può essere usata per determinare la quantità totale di materiale disciolto.

Nel caso di sostanze biodegradabili, si possono fare aggiunte di HgCl_2 o NaN_3 a concentrazioni di ca. 50 mg/l.

A.6. - IDROSOLUBILITÀ

Per sostanze polari, si deve conoscere la solubilità in acqua in funzione del pH (necessario il controllo del pH della soluzione di prova). Nel contesto di valutazioni di rischio in ambiente marino, quando il $pK_a \approx 8$, possono essere necessarie misure che usino acqua di mare.

Per sostanze volatili, può essere utile possedere dati di tensione di vapore.

Per miscele complesse, il metodo di determinazione ideale è quello basato sulla tecnica HPLC, che fornisce intervalli di K_{ow} con indicazione della frazione percentuale di sostanza coinvolta (ad es.: >90% dei componenti hanno $\log K_{ow} > 6$); ciò assicura significatività ai risultati in prospettiva della loro applicazione nelle valutazioni di rischio.

Nel caso in cui non fosse percorribile la via sperimentale (ad esempio, per sostanze tensioattive o insolubili in ottanolo e acqua), si deve ricorrere ad un metodo di calcolo.

A.9. - PUNTO D'INFIAMMABILITÀ

Flash Point

Il punto d'infiammabilità è una proprietà rilevante solo per i liquidi a temperatura ambiente.

Per sostanze con viscosità elevata, paragonabile a quella di pitture/vernici, occorre far riferimento a metodi specifici.

INFIAMMABILITÀ



La classificazione “infiammabile” si ha:

per un gas quando, messo a contatto con una sorgente di ignizione, prende fuoco in aria alla temperatura di 20°C e alla pressione di 101,3 kPa;

per un liquido quando il suo punto d’infiammabilità si trova sotto il valore limite superiore definito nei criteri di classificazione ed etichettatura;

per un solido quando è assimilabile ad un combustibile, prende fuoco facilmente a seguito del contatto con una sorgente di ignizione (ad esempio, un fiammifero acceso) e quando la fiamma si propaga rapidamente.



INFIAMMABILITÀ

A.10 - INFIAMMABILITÀ (SOLIDI)

A.11 - INFIAMMABILITÀ (GAS)

A.12 - INFIAMMABILITÀ (CONTATTO CON L'ACQUA)

A.13 - PROPRIETÀ PIROFORICHE DI SOLIDI E LIQUIDI

INFIAMMABILITÀ

Un materiale è classificato come “**piroforico**” quando prende fuoco entro 5 minuti dopo la sua esposizione all’aria.

Un materiale è considerato “**infiammabile al contatto con acqua**” quando s’infiamma spontaneamente a seguito di tale contatto, o sviluppa gas infiammabili in quantità pericolose.

SOSTANZE PIROFORICHE

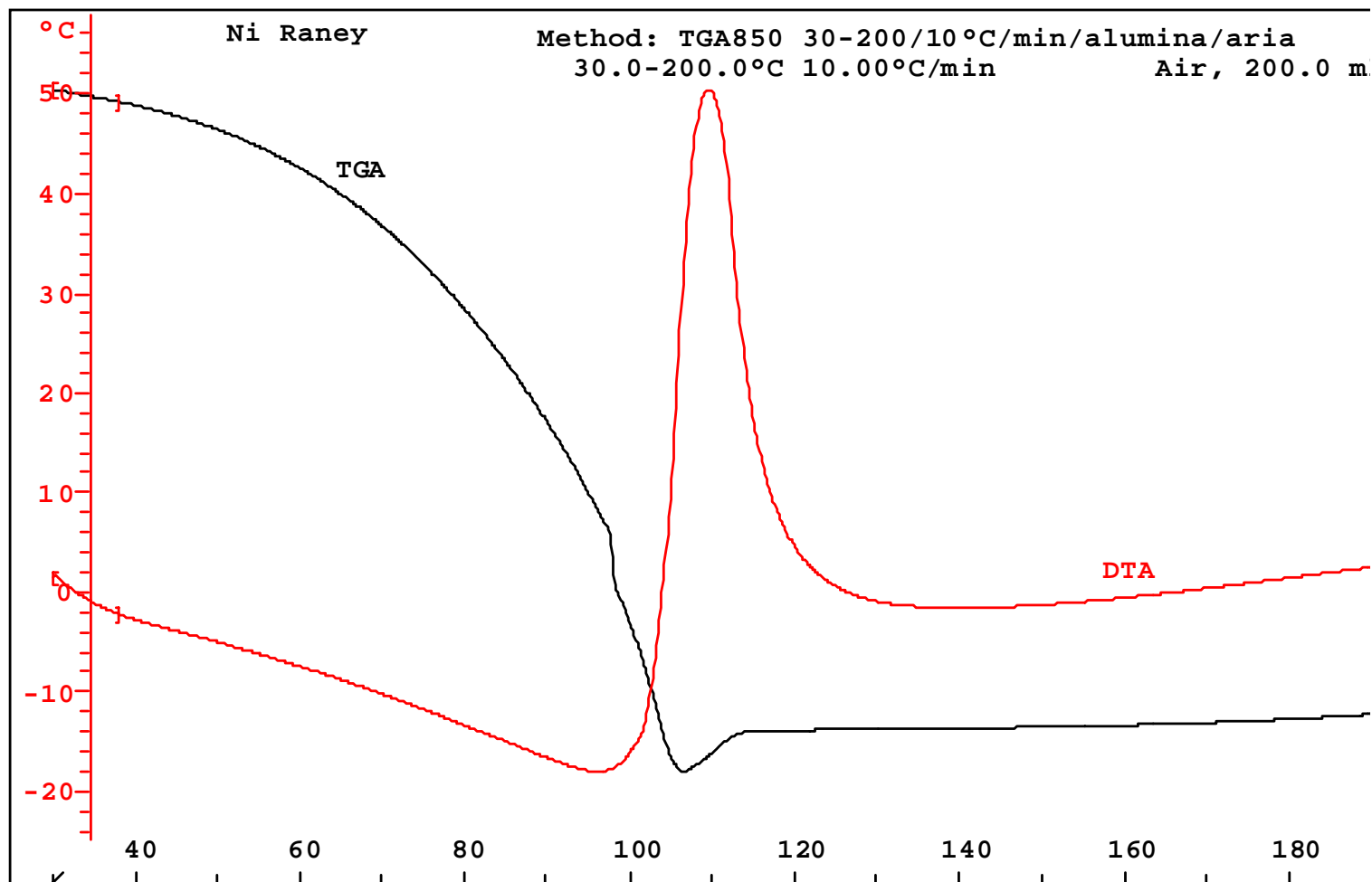
Composti reattivi a contatto con l'aria da causare fenomeni di ossidazione e/o idrolisi, con una velocità di liberazione del calore sufficiente a provocare un incendio, sono detti “**piroforici**”.

- Polveri di metalli altamente porosi (es. calcio, titanio, Ni Raney);
- idruri dei metalli (es. idruro di potassio);
- idruri di metalli parzialmente o completamente alchilati (es. dietilalluminio idruro);
- derivati alchil metallici (es. dietiletossi alluminio);
- alcuni derivati di non-metalli (es. diborano, dimetilfosfina, trietilsilano);
- metallo carbonili (es. ferro pentacarbonile).

Nel caso si debbano utilizzare questi tipi di materiali occorre adottare opportune **procedure di manipolazione in atmosfera inerte** esente da umidità ed **equipaggiamenti idonei**.

SOSTANZE PIROFORICHE

Innovazione e ricerca





SOSTANZE PIROFORICHE



REATTIVITA' CON L'ACQUA

Alcune sostanze reagiscono violentemente con l'acqua

<u>Sostanza</u>	<u>Tipo di reazione</u>
anidride acetica	idrolisi
cloruro di acetile	violenta idrolisi
alluminio alchili	violenta idrolisi
ossido di calcio	idrolisi
acido fosforico	calore di soluzione
anidride maleica	idrolisi

A.14. - PROPRIETÀ ESPLOSIVE

Guidance ECHA R7a

Il primo elemento di valutazione (STEP 1) sulle proprietà esplosive di una sostanza fa riferimento alla struttura (eventuale presenza di certi gruppi funzionali, vedi **Tabella R.7.1-28** in “**Chemical groups associated with explosive properties**”).

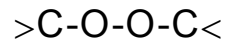
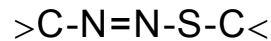
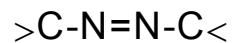
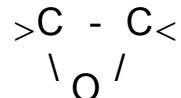
Sono indice di proprietà esplosive i gruppi estere nitrato, aromatici, nitro, nitro alifatici, azide, nitroso, perclorato, acetilide.

Contribuiscono alle proprietà esplosive i gruppi ossidrilico, carbonile, ammino estere, acido solfonico, soprattutto se presenti accanto ai gruppi di cui sopra.



A.14. - PROPRIETÀ ESPLOSIVE

Raggruppamenti pericolosi



derivati acetilenici
aloacetiluri

nitroso

acil o alchil nitriti

1,2-eossidi

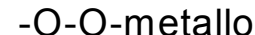
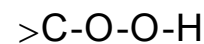
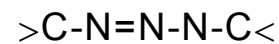
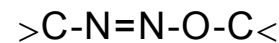
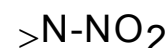
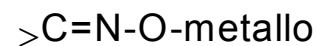
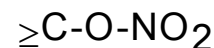
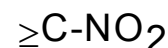
N-nitroso

azo

arenediazosolfuri

tetrazoli

perossidi,
perossiesteri
azidi



acetiluri metallici

diazo

nitro

acil o alchil nitrati

fulminati

N-nitro

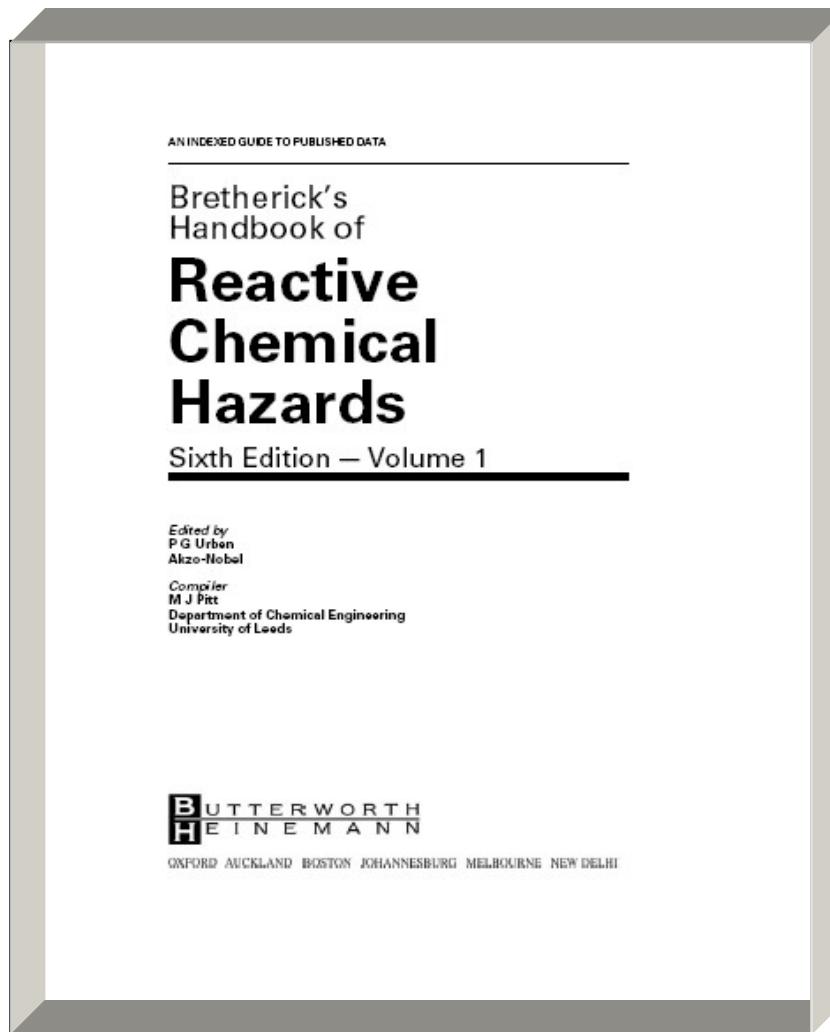
arenediazo

triazeni

alchil idroperossidi,
perossiacidi
sali di perossiacidi

(Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards 6th Ed., 1999, Butterworths, London)

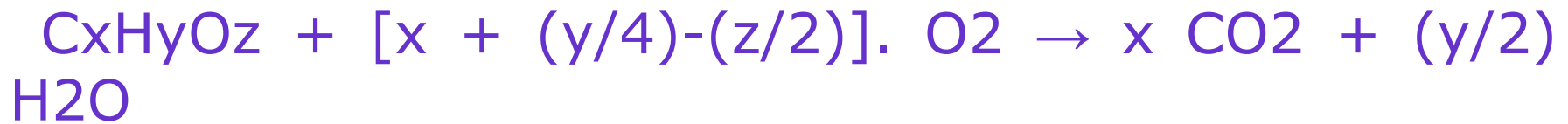




A.14. - PROPRIETÀ ESPLOSIVE

BILANCIO DI OSSIGENO

When the substance contains chemical groups associated with explosive properties, and if oxygen is present in the molecule, calculate the oxygen balance (OB) according to the chemical reaction and mathematical equation below (Lothrop et al):

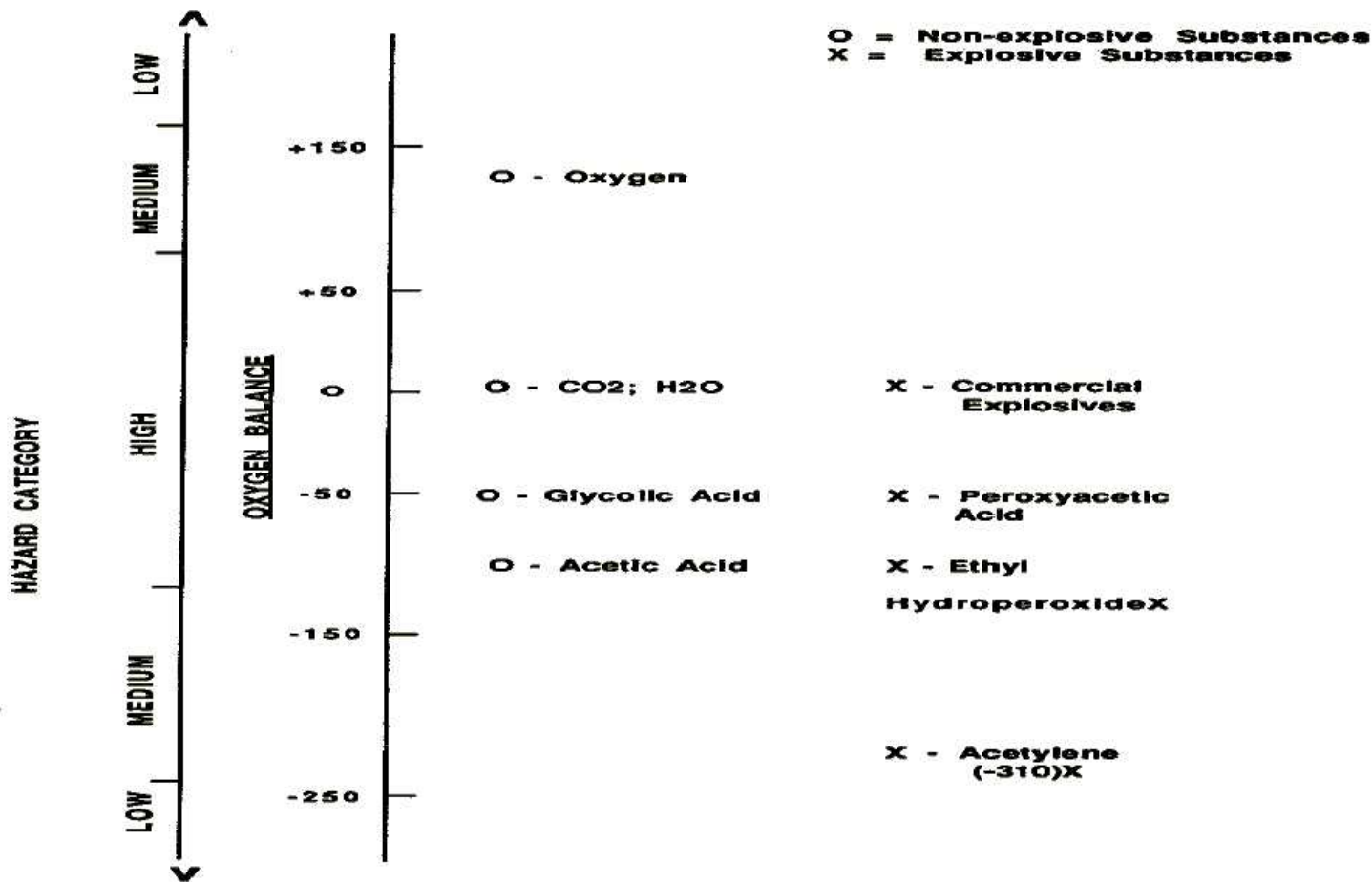


using the formula:

$$\text{OB} = -1600 [2x + (y/2) - z] / \text{molecular weight.}$$



Bilancio di ossigeno, Bo





A.14. - PROPRIETÀ ESPLOSIVE

In assenza dei gruppi funzionali di cui sopra, è poco probabile che la sostanza possieda proprietà esplosive.

La decomposizione può essere determinata mediante DSC (ASTM E537-07)



A.14. - PROPRIETÀ ESPLOSIVE

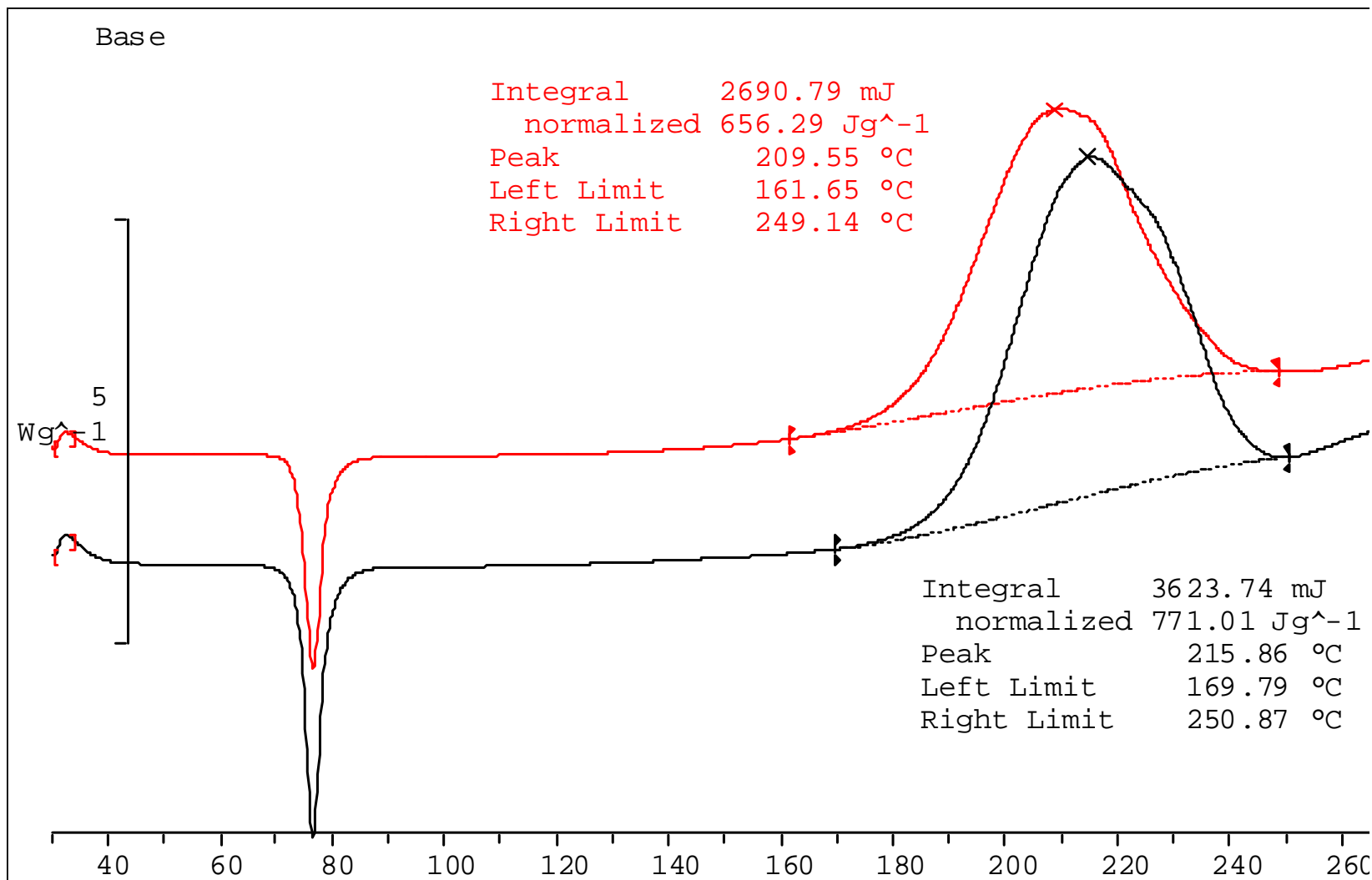
ECHA - Guidance on information requirements and chemical safety assessment - Chapter R.7a: Endpoint specific guidance STEP 2

If the substance contains chemical groups associated with explosive properties and is not excluded by the theoretical examination in step 1 then examine any experimental data which may give a qualitative or quantitative indication of possible explosive behaviour. For example, ~~differential scanning calorimetry (DSC) or differential thermal analysis (DTA)~~ can give information on the decomposition energy and the decomposition temperature. If the exothermic decomposition energy is more than 500 J/g and the onset of exothermic decomposition is below 500°C. Where calorimetry is used, the procedure should involve a relatively slow heating rate, e.g. 5 K/min or less. If the screening procedure identifies the material as having the potential to possess explosive properties, or there is any doubt, then ~~testing should be carried out.~~

Una sostanza è ritenuta esplosiva se l'energia della decomposizione esotermica è più negativa di -500 J/g e la T d'inizio della decomposizione esotermica è <500°C.

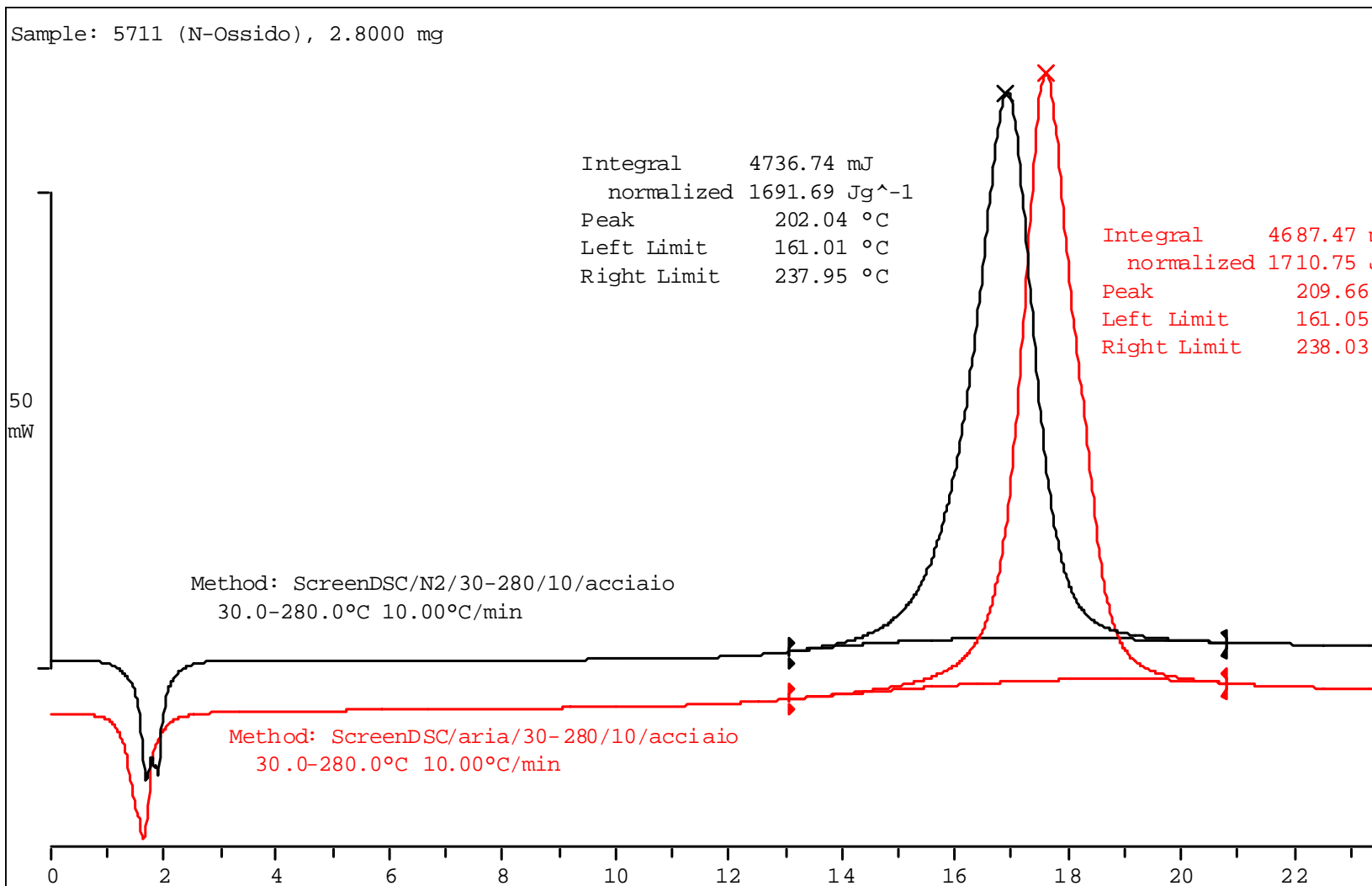


DSC (ASTM E537-07)



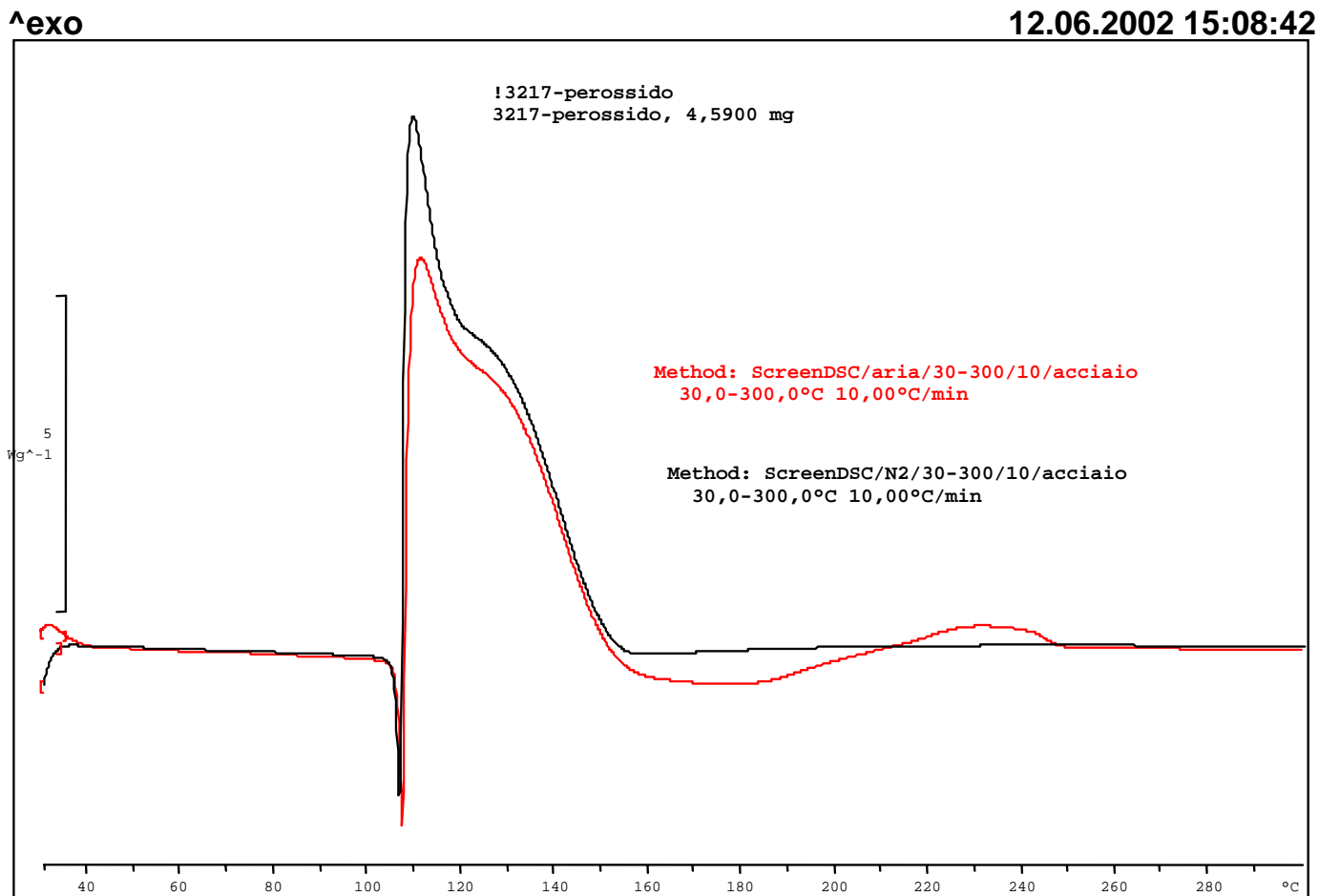


DSC (ASTM E537-07)





Esempi di curve DSC



Stazione Sperimentale per i Combustibili: Fig.

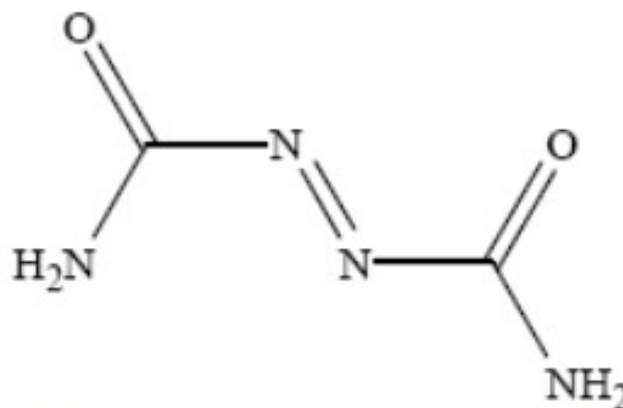
METTLER TOLEDO TM System

Examples and Case studies on explosivity

Guidance ECHA R7a

Example 2: A substance with marginal explosive properties

The substance azobiscarbonamide [B] (CAS: 123-77-3; EC: 204-650-8) contains an azo group; one of the alert groups for explosive properties. Thus, following the screening procedure, one continues to calculate the oxygen balance. The molecular formula is $C_2H_4N_4O_2$ and the molecular weight is 116.08. These give an oxygen balance of -55.13 . This is more positive than the -200 threshold. Testing according to method A14 of Annex V of Directive 67/548/EEC gave a negative result [IUCRID 1]. However, testing of material from a different manufacturing source did give some indication of explosive properties. These differences may have been due to differences in particle size (smaller particles decompose more rapidly than larger ones, thus increasing any instability). The substance has been given the EU R phrase “R44 Risk of explosion if heated under confinement” from Directive 67/548/EEC.



[B] Structure of azobiscarbonamide

TEMPERATURA DI AUTOACCENSIONE

A.15. (LIQUIDI E GAS), A.16. (SOLIDI)

La temperatura di autoaccensione dipende dalle proprietà chimiche e fisiche del materiale, ma anche dal metodo e dall'apparecchiatura impiegata (ad esempio, il volume del recipiente di prova; una maggiore capienza del contenitore determina un abbassamento di tale temperatura).

Determinazione non richiesta per:

- sostanze esplosive o piroforiche;
- sostanze solide con punto di fusione $<160^{\circ}\text{C}$;
- liquidi con punto d'inflammabilità $>200^{\circ}\text{C}$;
- gas senza un intervallo d'inflammabilità in aria.

A.17. - PROPRIETÀ OSSIDANTI

Determinazione non richiesta per sostanze (con l'eccezione dei perossidi) per le quali non si ravvisino, su base strutturale, particolari proprietà ossidanti, in generale:

- sostanze organiche che non contengano ossigeno, fluoro o cloro;
- sostanze organiche contenenti ossigeno, fluoro o cloro, ma solo legati chimicamente al carbonio;
- sostanze inorganiche che non contengano ossigeno o alogeni.

Gruppi chimici indice di proprietà ossidanti sono elencati in Tabella R.7.1-29 "Chemical groups associated with oxidising properties".

A.17. - PROPRIETÀ OSSIDANTI



CHAPTER R.7A – ENDPOINT SPECIFIC GUIDANCE

Table R.7.1-29 Chemical groups associated with oxidising properties*

Chemical group	Chemical Class
Nitrates (salts or esters)	$\text{NO}_3\text{-M}^+$ $\text{O}_2\text{N-O-R}$
Nitrites (salts or esters)	$\text{NO}_2\text{-M}^+$ ON-O-R
<u>Organic nitro compounds</u>	
Nitroalkyl	$\text{NO}_2\text{-R}$
Nitroaryl	$\text{NO}_2\text{-Ar}$
Fluorodinitro	$(\text{NO}_2)_2\text{-C-(F)-}$
Metal oxides	MO_n
Metal oxometallates	M^+MO_n^-
N - Halogen compounds	N-X
N – Haloimides	-C(O)-NX-C(O)-
Difluoroamino	-NF_2
Difluoroaminopolynitroaryl	$(\text{NO}_2)_n\text{-Ar-NF}_2$

A.17. - PROPRIETÀ OSSIDANTI



<u>Oxohalogen compounds:</u>	
Acyl hypohalites	$R\ C(O)-OX$
Hypofluorites	FO^-
Bis(fluoroxo)perhaloalkanes	$F_3CCI(OF)_2$ etc
Perchlorates	ClO_4^-
Chlorates	ClO_3^-
Chlorites	ClO_2^-
Hypochlorites	ClO^-
Perbromates	BrO_4^-
Bromates	BrO_3^-
Bromites	BrO_2^-
Hypobromites	BrO^-
Periodates	IO_4^-
Iodates	IO_3^-
Difluoroperchloryl salts	$F_2ClO_2^+Z^-$
Dioxygenyl polyfluoro salts	$O_2^+ [MF_n]^-$ or $O_2^+ [EF_n]^-$
<u>Interhalogen compounds:</u>	
Metal polyhalohalogenates	$M^+ [XX'_n]^-$

* Adapted from Bretherick's Handbook of Chemical Reactive Hazards



Per info:



Annuario dei laboratori
selezionati per svolgere i tests
e le analisi previsti dal Reach