

REACH-OSH 2022

SICUREZZA CHIMICA E SCHEDA DI DATI DI SICUREZZA

Bologna, 23 novembre 2022

**LE PROPRIETÀ FISICO-CHIMICHE E LA REATTIVITÀ:
ELEMENTI QUALIFICANTI DELLE SEZIONI 9 E 10**

Riccardo Roncarati

Autorità Competente per la Sicurezza Chimica AUSL di Bologna

Bruno Marchesini

Già Autorità Competente REACH e CLP, Azienda USL di Bologna

Il Regolamento (UE) 2020/878 opera, relativamente alla Sezione 9 della SDS, una **riscrittura totale** (non una parziale modifica) delle precedenti prescrizioni.

Due sono le macro-motivazioni all'origine del mutamento del paragrafo:

- l'allineamento alla **6a e 7a Edizione del GHS**,
- le nuove informazioni da fornire per le sostanze con caratteristiche di **nanoforma** o per le miscele che le contengono.

La nuova Sezione 9 dovrà contenere un numero di dati/informazioni **significativamente superiore**.

Questi dovranno essere raggruppati in **tre** paragrafi/elenchi:

- 9.1 Informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche fondamentali e due **paragrafi/elenchi supplementari**, che assumono carattere di **obbligatorietà, se i dati sono pertinenti per l'uso sicuro della sostanza/miscela**,
- 9.2.1 Altre Informazioni, Informazioni relative alle classi di pericoli fisici,
- 9.2.2 Altre Informazioni, Altre caratteristiche di sicurezza.

Il Regolamento (UE) 2018/1881 apporta modifiche alla **Registrazione delle Nanoforme** (agli Allegati I, III, e da VI a XII del Regolamento REACH).

Dell'insieme delle proprietà chimiche e fisiche che è obbligatorio fornire in fase di Registrazione, solo 3 sono anche previste come dato informativo da includere nella SDS:

- le caratteristiche delle particelle,
- la solubilità,
- il coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua.

Sottosezione 9.1 della SDS



- a) stato fisico
- b) colore
- c) odore
- d) punto di fusione/punto di congelamento
- e) punto di ebollizione o punto iniziale di ebollizione e intervallo di ebollizione
- f) infiammabilità
- g) limite inferiore e superiore di esplosività
- h) punto di infiammabilità
- i) temperatura di autoaccensione
- j) temperatura di decomposizione
- k) pH
- l) viscosità cinematica
- m) solubilità
- n) coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (valore logaritmico)
- o) tensione di vapore
- p) densità e/o densità relativa
- q) densità di vapore relativa
- r) caratteristiche delle particelle

«Aspetto» (unica voce per il Regolamento (UE) 2015/830)

“b) odore” e “c) soglia olfattiva” (per il Regolamento (UE) 2015/830)

denominata dal previgente Regolamento i) infiammabilità (solidi, gas)

Velocità di evaporazione inserita dal
previgente Regolamento in sez. 9.1, ora è
in sez. 9.2.2.

denominata dal previgente Regolamento “m) Solubilità (le solubilità)”.

Sottosezione 9.2.1 Informazioni relative alle classi di pericoli fisici



Il Regolamento (UE) 2020/878 stabilisce che: *questa sottosezione elenca le proprietà, le caratteristiche di sicurezza e i risultati delle prove che può essere utile includere nella scheda di dati di sicurezza quando una sostanza o miscela è **classificata** nella **classe di pericolo fisico** corrispondente.*

Può essere opportuno indicare i **dati** pertinenti a un **pericolo fisico** specifico, anche se **non comportano una classificazione**:

es.: risultati negativi delle prove, ma prossimi a quanto previsto dal criterio corrispondente.

Le voci “Proprietà esplosive” e “Proprietà ossidanti” sono state eliminate dalla Sezione 9.1 e trasferite nella nuova sottosezione 9.2.1 ampliandone decisamente il dettaglio.

- a) sensibilità meccanica;
- b) temperatura di polimerizzazione autoaccelerata;
- c) formazione di miscele polvere/aria esplosive;
- d) riserva acida/alcalina;
- e) velocità di evaporazione;
- f) miscibilità;
- g) conduttività;
- h) corrosività;
- i) gruppo di gas;
- j) potenziale di ossido-riduzione;
- k) potenziale di formazione di radicali;
- l) proprietà fotocatalitiche.

Per alcune di queste proprietà, la Linea guida ECHA non fornisce specifici approfondimenti o possono essere utili ulteriori spiegazioni.

Si è pertanto deciso di fare alcune considerazioni nel merito di questi punti, che rappresentano unicamente il pensiero degli autori.

Le caratteristiche di talune polveri combustibili (costituite o contenenti sostanze/miscele non classificate come esplosive/infiammabili, ma suscettibili di formare miscele esplodibili quando si trovano in sospensione in aria) attualmente **non** trovano **corrispondenza** in una specifica **Classe di Pericolo di tipo Fisico** ai sensi del **Regolamento CLP** (e nemmeno del GHS).

Il **rischio** presente in ambiente lavorativo e le possibili **misure** per mitigarlo sono **adeguatamente normati** attraverso le **Direttive ATEX**, che prevedono uno specifico percorso di valutazione e controllo.

Nella voce *Formazione di miscele polvere/aria esplosive* è necessario indicare i **dati** relativi alle **caratteristiche di sicurezza** che qualificano l'effetto esplosivo stesso.

Tra i possibili: quelli indicati dalla Guida ECHA (da i a iv), oltre alle **caratteristiche delle particelle** alle quali tali dati si riferiscono (diverse da quelle riportate alla voce *Caratteristiche delle particelle* della sottosezione 9.1 della SDS).

La Guida ECHA indica:

- i. limite inferiore di esplosione/concentrazione esplosiva minima;
- ii. energia minima di accensione;
- iii. indice di deflagrazione (Kst);
- iv. pressione massima di esplosione.

A seconda dello specifico scenario dove la miscela esplosiva è presente, i fornitori possono scegliere di aggiungere di loro iniziativa informazioni supplementari, come ad esempio:

- la **Concentrazione Limite di Ossigeno** (LOC, ovvero la quantità minima di ossigeno richiesta per la propagazione dell'esplosione attraverso la nuvola di polvere) e
- la **Concentrazione Minima Esplosiva** (MEC, ovvero la quantità minima di polvere, dispersa nell'aria, necessaria per propagare un'esplosione, analogo al Limite Inferiore di Esplosibilità LEL per miscele gas/aria).

Data la rilevanza, la problematica dell'esplosività delle polveri combustibili è stata affrontata dai **gruppi di lavoro GHS** nel corso di diversi anni.

Dalla versione 8 del GHS, è stato inserito un **nuovo allegato** (*Allegato 11: Guida su altri pericoli che non danno luogo a classificazione*) che tratta anche delle polveri combustibili.

I termini Miscibilità e Solubilità si riferiscono a fenomeni simili: mescolare più sostanze formando una fase omogenea.

Solubilità (9.1): deve essere utilizzato quando il soluto è solo parzialmente solubile nel solvente. È espressa con valori quantitativi (es.: g/l) o qualitativi che esprimono una graduazione (insolubile, parzialmente solubile, pressoché solubile, solubile).

Miscibilità (9.2.2): descrive il caso di due sostanze che formano una soluzione omogenea qualsiasi sia la proporzione relativa delle sostanze mescolate (es. acqua con altri solventi). È espressa in termini assoluti.

La proprietà della miscibilità di una sostanza/miscela ha un particolare valore quando si devono compiere delle azioni finalizzate alla sua eliminazione:

- in **condizioni di emergenza** (es.: rimozione di un prodotto sversato accidentalmente),
- per **assicurare la pulizia** di **contenitori** soggetti al **reimpiego** (es.: quando occorre pulire una cisterna per il trasporto).

Conduttività: la capacità di una sostanza di condurre l'elettricità e il calore.

Ha un'importanza fondamentale ai fini della prevenzione degli incendi e delle esplosioni.

La **conducibilità elettrica** concerne l'attitudine dei materiali (liquidi, solidi e gas) di **caricarsi elettrostaticamente** (la successiva cessione di questa forma di energia è in grado di **innescare una miscela esplodibile**).

La conducibilità elettrica si misura in pS/m.

In generale, **non è necessario disporre del valore esatto** della conducibilità:

- per i **liquidi**: occorre almeno conoscere a quale **classe** di conducibilità la sostanza/miscela appartiene (bassa, media e alta).
- per i **solidi**: il parametro che ne qualifica il comportamento elettrostatico è la **resistività** in volume (definita come l'inverso della conduttività); si misura in Ohm e può essere raggruppata in tre **classi** (bassa, media e alta).

9.2.2 Corrosività



La Corrosività è la proprietà di una sostanza di esercitare un effetto di **distruzione** o di **degradazione** di un determinato **substrato** come conseguenza di interazioni chimiche o elettrochimiche a seguito del contatto tra i due.

La Corrosività ha un **carattere generale**, in quanto l'attacco può avvenire **non solo** nei confronti dei **materiali biologici** o dei **metalli**, ma **anche** su **materiali ceramici, plastici e compositi**.

Il caso dell'azione corrosiva di sostanze/miscele dovuta a **valori di pH estremo** è descritta dalla proprietà **9.2.2 Riserva acida**.

Questa proprietà è fondamentale per garantire che siano prese **misure** a garanzia dell'integrità del **sistema di contenimento** del prodotto, al fine di evitare fuoriuscite durante la conservazione, la manipolazione e l'uso.

L'energia di innesco di una atmosfera esplosiva dovuto al fenomeno elettrostatico determina la **valutazione del rischio di esplosione** (art. 290 D.Lgs. 81/08) e il **dimensionamento degli apparecchi a sicurezza intrinseca**: **il gruppo di gas ne è una misura.**

La normativa ATEX (CEI EN 60079-0:2018) definisce **tre gruppi di gas** (IIA, IIB, IIC) secondo la misura di due parametri:

- dell'interstizio sperimentale massimo che non permette all'esplosione avvenuta all'interno di una custodia (Maximum Experimental Safe Gap MESG) di innescare l'atmosfera esplosiva e/o
- della Corrente Minima di Ignizione MIC (valore relativo a quello del metano).

9.2.2 Potenziale di ossido-riduzione



Il potenziale di ossidazione e riduzione (detto redox) è la caratteristica chimica della sostanza che esprime la facilità al trasferimento di elettroni verso o da un'altra specie chimica: quindi è una misura della sua **reattività** (anche della **stabilità**) in un determinato ambiente.

È espressa in V (o più spesso in mV).

Il potenziale redox a cui si fa generalmente riferimento è quello **standard**: questo dovrebbe essere riportato nella SDS.

È un dato utile per la previsione del comportamento redox della sostanza nei confronti di un'altra coppia: capire quale sarà la direzione termodinamicamente favorevole dell'ossido-riduzione.

Per valutare il comportamento in un ambiente reale occorre ricorrere all'**equazione di Nernst**.

9.2.2 Potenziale di formazione di radicali



I **radicali liberi** sono composti altamente reattivi contenenti ossigeno (o azoto) noti con gli acronimi di ROS, ROI (e RNS) partecipano fisiologicamente ai normali processi metabolici.

Una loro aumentata produzione, associata ad una diminuita difesa antiossidante (condizione detta di stress ossidativo), è in grado di produrre danni irreversibili a proteine, lipidi, carboidrati e acidi nucleici, ai quali sono correlabili molte condizioni patologiche.

Oltre che da fonti endogene, i radicali liberi possono essere prodotti da una serie di processi esogeni:

- le fonti ambientali: la luce, le radiazioni ionizzanti, sostanze inquinanti, ...
- le sostanze chimiche.

Il compilatore della SDS deve verificare l'esistenza in **letteratura** di studi sulla **potenziale attività** della sostanza a **formare radicali liberi**.

9.2.2 Proprietà fotocatalitiche



L'attività fotocatalitica di taluni materiali (es.: **ossidi dei metalli semiconduttori**) è legata alla loro proprietà di convertire l'energia della radiazione in elettroni disponibili e in lacune di elettroni, in grado di iniziare processi come le reazioni redox e trasformazioni molecolari.

In presenza di acqua o di fonti di ossigeno e idrogeno, possono formare specie reattive (radicali idrossilici, superossido, H₂O₂, ossigeno in stato di singoletto, ...).

In questo senso, le proprietà fotocatalitiche e la formazione di ROS (proprietà precedente) andrebbero viste come un **unicum**; tuttavia la maggior parte dei materiali non esprimono proprietà fotocatalitiche e, in chiave regolatoria, l'informazione ha rilevanza solo per specifiche sostanze.

L'attività fotocatalitica è modesta quando la sostanza è presente in **bulk**, mentre può essere diverso in presenza della **nanoforma**.

La Stabilità e la Reattività sono una funzione delle proprietà chimiche e fisiche indicate nella Sezione 9:

- Sezione 9: sono indicate i **valori** delle **proprietà misurabili**,
- Sezione 10: sono riportate le **descrizioni** (qualitative) delle **possibili conseguenze**.

Devono essere qui indicate le **condizioni operative** e le specifiche **misure di gestione del rischio** idonee a mitigarne gli effetti.

Unica modifica aggiunta dal Regolamento (UE) 2020/878, rispetto al previgente Regolamento (UE) 2015/830, sono i riferimenti agli **esplosivi desensibilizzati**, Classe di Pericolo inserita nel CLP dal Regolamento (UE) 2019/521 (XII° ATP).

Stabilità: fornisce le informazioni affinché tutti i **prodotti termodinamicamente instabili** siano formulati, immagazzinati, trasportati ed usati in condizioni specifiche ben definite (sottosezioni *10.2 Stabilità chimica* e *10.4 Condizioni da evitare*).

Reattività: fornisce le informazioni riguardo a reazioni della sostanza/miscela con altri reagenti, in particolare:

- alla possibilità di rilascio incontrollato di energia sotto forma di calore in quantità ed una velocità tali da non essere dissipati dal sistema o dall'ambiente (**reazione runaway**) oppure
- dall'innesco di una **decomposizione indesiderata**.

La reattività è affrontata sotto l'aspetto di carattere più generale (sottosezione *10.1 Reattività*) e per quelli più specifici (sottosezioni *10.3 Possibilità di reazioni pericolose* e *10.5. Materiali incompatibili*).

Sezione 10. Stabilità e Reattività



Per le informazioni da fornire nella sottosezione *10.5. Materiali incompatibili*, non è una buona pratica fornire un lungo elenco di "materiali incompatibili" che comprende molte sostanze con le quali il prodotto difficilmente entrerà mai in contatto.

Occorre invece trovare un buon equilibrio tra le informazioni di tipo generale (presenza di specifici gruppi reattivi della molecola, es.: il nitrogruppo $-NO_2$, fortemente ossidante) e quelle relative ad altre sostanze che possono essere presenti nel comparto manifatturiero in cui il prodotto verrà impiegato.

La finalità delle informazioni della Sezione 10 è maggiormente indirizzata ad evitare reazioni indesiderate nell'ambito manifatturiero piuttosto che in quello dell'industria chimica di processo, dove esiste una competenza specifica su come si deve affrontare la sicurezza del processo chimico.

Infatti gli studi di settore riportano che il 70% degli incidenti nell'industria chimica avvengono fuori del reattore chimico e il 30% si verificano in industrie non chimiche, ovvero laddove non è in genere previsto che avvengano reazioni chimiche.

Conclusioni



Le modifiche della Sezione 9, intervenute con l'entrata in vigore del Regolamento (UE) 2020/878, comporteranno per gli estensori delle SDS un grande impegno: saranno chiamati a svolgere **ricerche più approfondite e allargate** (sia nei **database** che nella **letteratura scientifica**) per fornire i dati di sostanze e di miscele distribuiti tra ben **47 items**.

I dati e le informazioni da riportare in questa Sezione permetteranno di **disporre, a valle** della **produzione** o dell'**importazione** delle sostanze, di SDS con **elementi davvero utili per i destinatari**.

L'elevato numero dei dati che il compilatore avrà a disposizione e il loro inquadramento in un nuovo iter metodologico saranno utili nella **fase di verifica di congruenza complessiva** della **SDS**, essendo questa Sezione in **stretto collegamento** praticamente **con tutte le altre** di cui è composta.

Grazie per l'attenzione

Per eventuali confronti:

Riccardo Roncarati

riccardo.roncarati@ausl.bologna.it

Autorità Competente per la Sicurezza Chimica, AUSL di Bologna

Bruno Marchesini

Già Autorità Competente REACH e CLP, Azienda USL di Bologna