



Massimiliano Livi
Felsilab Srl
Bologna
m.livi@felsilab.it

ALTRE 13 SOSTANZE PERICOLOSE PER L'ECHA. OCCORRE INNOVARE

Sono state aggiunte altre 13 sostanze alla lista di quelle estremamente problematiche e successivamente sarà deciso da parte dell'ECHA se occorrerà avere un'autorizzazione per tenerle sul mercato o eliminarle. Il pericolo di queste sostanze è legato alle loro proprietà CMR, ma il rischio dipende dal tonnellaggio e dalla tipologia d'uso.

Il 18 giugno 2012 è stata aggiornata da ECHA la "Candidate List" (la lista delle candidate) delle sostanze SVHC (substances with very high concern - sostanze estremamente problematiche) con l'inserimento di altre 13, che portano ad un totale di 84 il numero di quelle identificate come tali [1, 2]. Queste ultime 13 sostanze estremamente problematiche sono cancerogene o mutagene o con effetti sul sistema riproduttivo dimostrate su dati epidemiologici sull'uomo o prove su animali (cat. 1A e 1B per la nuova classificazione CLP o 1 e 2 per la vecchia). Dopo questo inserimento le aziende che le utilizzano con concentrazione >0,1% devono informare i loro clienti che nei loro prodotti sono presenti queste sostanze; successivamente sarà fatta una valutazione da parte dell'ECHA per decidere se è necessario richiedere un'autorizzazione per poterle utilizzare per gli usi ad alto rischio o eliminare alcuni dei loro usi dal mercato [3]. Per valutare il grado di rischio di queste sostanze tossiche è necessario avere dati sul tonnellaggio relativo impiegato nei diversi usi e sulle esposizioni o sui rilasci derivanti da tali usi. Le sostanze analizzate in questa nota saranno raggruppate secondo la loro tipologia d'uso partendo da quelle che in genere presentano minore rischio, come quelle utilizzate come intermedi o solventi o additivi che si trasformano all'interno dei formulati per arrivare agli additivi che rimangono inalterati lungo tutto il ciclo di

vita di un prodotto. La conoscenza di queste sostanze è utile per i ricercatori accademici e industriali perché è molto probabile che occorrerà a breve termine intervenire con modifiche sui processi di produzione per ridurre le emissioni o trovare sostanze alternative meno tossiche per i diversi usi.

Intermedi

Gli intermedi che hanno tossicità per l'uomo o per l'ambiente tale da essere inseriti nella "Candidate List" presentano problemi, nella maggioranza dei casi, solo durante la loro produzione e la loro prima trasformazione. Se questi stadi sono realizzati in condizioni strettamente controllate e sono ridotte quasi a zero le loro concentrazioni nei prodotti finali il rischio per l'uomo e per l'ambiente può essere fortemente ridotto, soprattutto se vengono trasformati *in situ* dove sono prodotti. Comunque, per gli intermedi che hanno un basso valore di TLV-TWA per esempio <1 mg/m³ i costi di abbattimento delle emissioni diventano più onerosi. Ci sono delle eccezioni, ossia quando gli intermedi potrebbero essere trasformati in altre sostanze che possono essere parimenti tossiche: questo è il caso del composto del piombo che sarà trattato di seguito. Ci sono altri intermedi, che saranno trattati in questa nota, come la base ed il chetone di Michler, che non si

riescono per adesso ad eliminare dai prodotti che vanno al consumatore (sono dei coloranti) e quindi li fanno diventare ad alto rischio, ma questi sono da considerarsi delle eccezioni. Infine una piccola concentrazione degli intermedi può essere utilizzata anche in altri usi che li portano a contatto con i consumatori e questi sono gli usi che già si può prevedere che molto probabilmente dovranno essere eliminati o messi sotto controllo: questo, per esempio, è il caso della formammide, un altro degli intermedi analizzati in questa nota (Schema 1).

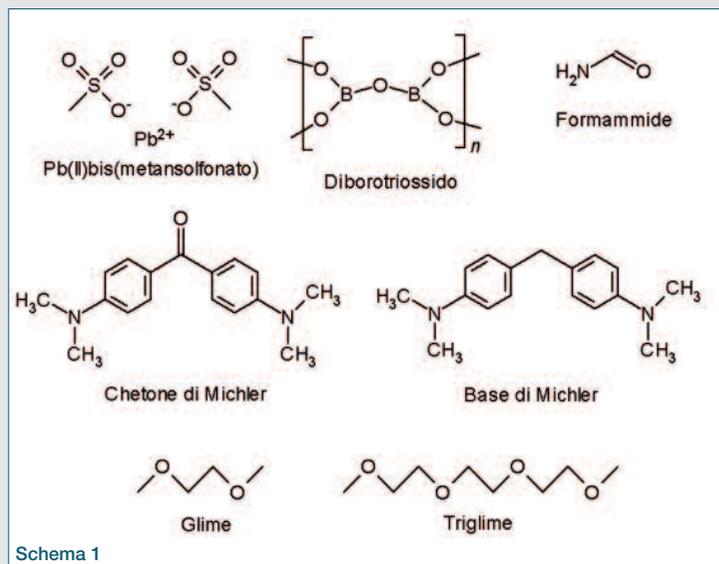
Piombo(II)bis(metansolfonato)

Il piombo(II)bis(metansolfonato) la cui formula chimica è $C_2H_6O_6PbS_2$, secondo la normativa CLP-GHS è tossico per la riproduzione cat. 1A H360Df, ossia può provocare danni ai feti e probabilmente anche danni alla fertilità, inoltre può danneggiare seriamente gli occhi cat. 1 H318 [4]. La concentrazione media da non superare negli ambienti di lavoro per otto ore in cinque giorni settimanali, il TLV-TWA, è 0,15 mg/m^3 , quindi è molto bassa, ma essendo usato nell'industria e da professionisti solo in soluzione acquosa, il rischio è molto ridotto per i lavoratori e questo si incontra essenzialmente nella sua produzione, più che nel suo uso come intermedio.

Il piombo(II)bis(metansolfonato) è usato principalmente nei trattamenti di superfici metalliche per elettrodeposizione o anche per reazione chimica nella produzione di componenti elettronici (come circuiti stampati) dove si trasforma in piombo metallico.

Per i consumatori non c'è nessun rischio, se non di emissione di piombo dai prodotti, ed inoltre occorre solo verificare che i rifiuti siano inviati a siti speciali o comunque trattati per l'eliminazione del piombo.

La quantità di questo intermedio utilizzata in Europa non è nota ed alternative al suo utilizzo sono il bismuto o il rame metansolfonato. Sono inoltre allo studio leghe stagno-argento, stagno-bismuto e stagno puro e anche leghe stagno-rame con piccole quantità di piombo tali da non essere pericolose, ma sufficienti per conferire ottime proprietà al prodotto.



Schema 1

Il diborotriossido

Il B_2O_3 secondo la classificazione CLP-GHS è tossico per la riproduzione cat. 1B H360FD, può nuocere alla fertilità e può nuocere al feto [5]. Il diborotriossido è utilizzato sia da lavoratori nell'industria che da professionisti e da consumatori. Dai lavoratori nell'industria e da professionisti è utilizzato in una moltitudine di applicazioni, ad esempio nella produzione di fibre di vetro e vetro (borosilicati), ceramiche, ritardanti di fiamma, catalizzatori, inchiostri, vernici e nella metallurgia. Da parte di consumatori è utilizzato in liquidi industriali (anticongelanti, lubrificanti e trattamenti acque, adesivi, inchiostri e vernici, cuoio, carta e tessile), sviluppatori di soluzioni di film fotografici, detersivi e detergenti, biocidi e insetticidi, fertilizzanti e reagenti da laboratorio. Se ne consumano in Europa più di 1000 t/a. Il B_2O_3 ha un TLV-TWA di 10 mg/m^3 , è solido a bassa temperatura e non è volatile, viene, quindi, assorbito dalle persone in forma di polvere, ma è solubile in acqua e nell'ambiente si trasforma facilmente in acido bórico, parimenti tossico: per questo può contaminare l'acqua da bere ed il cibo. I consumatori sono difficilmente contaminati dai prodotti come ceramiche e vetri che contengono boro perché questo è fortemente legato al loro interno. I composti di boro sono stati già proibiti nell'uso nel settore dei biocidi e nei detersivi che vanno sicuramente nell'ambiente. Non ci sono per adesso alternative al B_2O_3 se non altri composti del boro che sono parimenti tossici e sono stati già inseriti nella Candidate List, come l'acido bórico, il diossido tetraborato e il tetraboro disodio eptaossido idrato. È molto probabile che il B_2O_3 sia stato inserito nella Candidate List per evitare che sia utilizzato come alternativa a questi composti. È stato inoltre proposto di utilizzare come sostituto del B_2O_3 il boro nitruro, ma questo è utile solo in alcune specifiche applicazioni. La Turchia e gli Stati Uniti sono i più grandi produttori di materie prime contenenti boro.

Formammide

La formammide, secondo il CLP, è tossica per la riproduzione cat. 1B H360D e può essere nociva per i feti [6]. Il TLV-TWA medio in Europa è 25 mg/m^3 , non è bioaccumulabile, infatti il logPOW -0,82 a 25 °C, non è volatile ed è solubile in acqua. La sintesi della formammide avviene o per reazione fra CO e NH_3 sotto pressione o con un processo a due stadi per sintesi prima di metilformiato da CO e CH_3OH e poi successiva reazione con ammoniacca. In Europa la formammide è utilizzata in quantità da 10.000 a 50.000 t/a, principalmente come prodotto intermedio nella farmaceutica (sintesi vitamine), nell'agrochimica (sintesi triazoli) e nella rifinitura della carta. Un minor utilizzo è come solvente (nell'industria del cuoio sintetico e degli inchiostri) e come reagente da laboratorio. La formammide è utilizzata essenzialmente a nell'industria e da professionisti, ma sembra che sia presente anche in alcuni prodotti che vanno ai consumatori come plastificante e come solvente per colle animali. Non ci sono alternative alla formammide nei suoi diversi usi attuali e quindi ricerca e sviluppo di nuovi processi utilizzando altre sostanze sono necessari; solo nell'utilizzo come solvente in alternativa è stato proposto il dipropilenglicole.

Chetone di Michler

Il 4,4'-bis(dimetilammino)benzofenone, chiamato anche chetone di Michler (scoperto dal chimico tedesco Michler) può causare il cancro cat. 1B H340 e provoca danni agli occhi cat. 1 H318 [7]. Si ottiene per acilazione della dimetilaniolina con fosgene o con $AlCl_3$ e CCl_4 o per ossidazione della base di Michler. Sembra che ci sia un solo produttore in Europa e che sia utilizzato solo in Finlandia e Svezia. Il chetone di Michler è intermedio nella fabbricazione di coloranti trifenilmetanici che si ottengono per sua condensazione con ammine aromatiche, pigmenti e vernici, come additivo (fotosensibilizzante) in coloranti e pigmenti, nella produzione di circuiti elettronici, in applicazioni di ricerca e sviluppo come intermedio nella sintesi di farmaci e polimeri. Ha una bassa tensione di vapore ed una bassa costante di Henry, quindi non è volatile. Le emissioni durante la produzione e la sua trasformazione a colorante possono essere fortemente ridotte utilizzando processi estremamente controllati. Non è stato possibile trovare i valori di TWA, ma comunque attualmente il maggiore rischio del suo utilizzo è che permane nei prodotti finali in cui deve essere trasformato. Nell'uso come fotosensibilizzante ci sono alternative, mentre come intermedio per coloranti praticamente non ci sono alternative.

Base di Michler

La N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-metilendianilina chiamata anche base di Michler, è cancerogeno cat. 1B H340, può provocare il cancro, ha tossicità acuta per i pesci cat. 1 H400 e tossicità cronica per i pesci cat. 1 H410 [8]. La base di Michler è preparata per reazione fra dimetilaniolina e diversi reagenti alternativi (formaldeide, o diotttilperossido, o tertutilperbenzoato), sembra che sia presente sul mercato solo in Svezia. La base di Michler è un intermedio nella fabbricazione di coloranti e pigmenti ed è usata anche come intermedio per preparare reagenti chimici per la determinazione del piombo e sembra che per adesso non ci siano sostanze alternative a questi usi. La base di Michler rimane in parte inalterata nei prodotti in cui è utilizzata come intermedio per i coloranti e questo è il maggiore rischio.

Solventi a base di eteri del glicole etilenico

I solventi, come gli intermedi, potrebbero essere eliminati dai prodotti e quindi non andare a contatto con i consumatori ed i professionisti. Le loro emissioni eventuali possono essere solo in ambito industriale e possono essere minimizzate lavorando sull'ottimizzazione dei processi di loro sintesi e utilizzo. Tuttavia il processo di recupero, di purificazione e di riciclo del solvente è in genere più complesso di quello degli intermedi, tenendo conto delle maggiori quantità coinvolte, il solvente in genere non è così specifico in una sintesi come l'intermedio, quindi di solito si cerca di sostituire i solventi tossici. Attualmente sono sul mercato diversi solventi a base di eteri metilici del mono, del di, del tri e del tetra glicole etilenico (glime, diglime, triglime e tetraglime) e sono tra i più potenti solventi noti, sono aprotici, polari, chelanti e chimicamente e termicamente stabili, ma sono penalizzati dall'essere tossici per la riproduzione [9]. Il diglime era stato già inserito nella Candidate List ed

adesso sono stati inseriti anche glime e triglime, solo il tetraglime è ancora fuori. Come solventi a rischio sono utilizzati da lavoratori industriali e da professionisti. L'uso da parte di consumatori è già proibito, infatti, non possono essere presenti nei giocattoli e nei cosmetici per la loro tossicità e nelle pitture e vernici in quanto VOC (volatili).

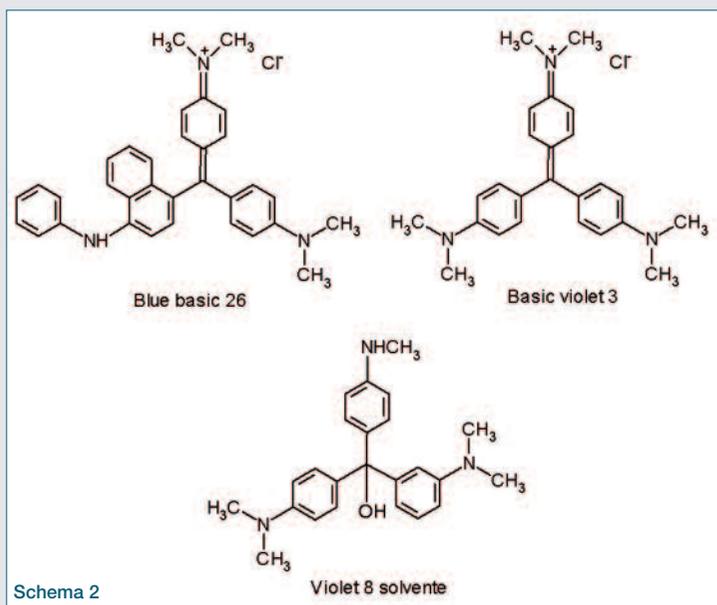
Glime

L'1,2-dimetossietano, noto anche come etilenglicoldimetil etero (EGDME) ed anche come DME o glime, è tossico per la riproduzione cat. 1B H360FD ossia può essere nocivo per la fertilità e può essere nocivo per i feti [10]. Il logPow è -0,21 quindi non è bioaccumulabile, mentre è infiammabile e volatile (bolle a 85-86 °C). Il glime è un solvente polare aprotico che funge da chelante con i cationi metallici e da legante bidentato ed è principalmente usato come solvente in metallorganica, specialmente con metalli alcalini (Na, Li, K), con reagenti di Grignard, nelle reazioni catalizzate da Pd (Suzuki) e di Heck, in riduzioni con boro idruro, in alchilazioni o come coadiuvante tecnologico nella produzione e formulazione di sostanze chimiche industriali, un minore uso è come componente per conferire bassa viscosità ai solventi nelle batterie al litio. Inoltre il glime ha elevata solubilità per leghe Na/K ed è utilizzato come solvente per oligo e polisaccaridi. In Europa è usato da 100 a 1000 t/a. Può essere sostituito da propilenglicole etere ed attualmente è prodotto come tutti gli altri solventi derivati del glicole etilenico da Clariant GmbH.

Triglime

L'1,2-bis(2-metossietossi)etano, chiamato anche triglime o trietilenglicoldimetil etero (TEGDME) è tossico per la riproduzione cat. 1B H360D ossia può danneggiare i feti. Il triglime è principalmente usato come solvente o come coadiuvante tecnologico nella produzione e formulazione di prodotti chimici industriali, come la glime, ed un minore uso in liquidi per freni e riparazione di autoveicoli. Il triglime è poco volatile, bolle a 216 °C, è solubile in acqua, non è bioaccumulabile, il





Schema 2

logPw è -0,52 e la produzione in Europa è inferiore a 1000 t/a. Il triglime può essere sostituito da solventi a base di propilenglicole eteri che sono meno tossici, occorre comunque trovare altre alternative.

Coloranti al trifenilmetano

Diversi coloranti al trifenilmetano sono stati inseriti nella lista delle candidate perché contengono impurezze, derivanti dalle materie prime per la loro sintesi, di base o di chetone di Michler, entrambi cancerogeni cat. 1 H350 (possono causare il cancro) in concentrazione >0,1%. Queste impurezze rimangono nel prodotto finale che va al consumatore e quindi fanno diventare ad alto rischio il colorante in tutto il suo ciclo di vita, dalla produzione alla messa in discarica dei prodotti in cui è utilizzato. Per tutti questi coloranti è necessario investire in ricerca per ottimizzare l'attuale sintesi ed aumentarne la conversione, migliorare lo stadio di purificazione o trovare nuove vie di sintesi. I coloranti derivati dalla base o dal chetone di Michler sono molteplici, ma nell'attuale lista delle candidate ne sono stati inseriti solo alcuni presenti nel mercato europeo e sono di seguito riportati.

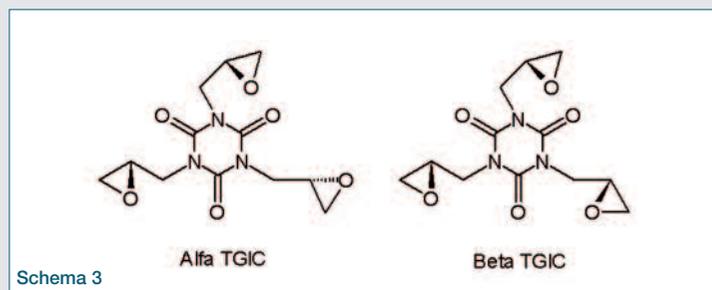
Questi coloranti possono essere preparati a partire dalla chetone o dalla base di Michler, se sono prodotti dalla base di Michler e questa rimane in concentrazione >0,1% sono cancerogeni di cat. 1B H350 possono causare il cancro e provocano danni agli occhi cat. 1 H318; se sono prodotti dalla base di Michler e questa rimane nel prodotto in conc. >1% sono classificati cancerogeni di cat. 1B e presentano tossicità acquatica cat. 1 H400 e tossicità acuta cronica acquatica cat. 1 H410. I coloranti trifenilmetanici sono usati nella produzione di inchiostri, detersivi e rivestimenti, per colorare carta, imballaggi, tessuti, prodotti in plastica e altri tipi di articoli ed utilizzati anche in applicazioni diagnostiche e analitiche ed in cosmetici. I coloranti inseriti nella Candidate List sono i seguenti (Schema 2):

- [4-[[4-anilino-1-naftil][4-(dimetilammino)fenil]metilene]cicloesa-2,5-dien-1-ilidene]dimetilammonio cloruro (sinonimo Bleu basic 26) [12];

- [4-[4,4'-bis(dimetilammino)benzidrilidene]cicloesa-2,5-dien-1-ilidene]dimetilammonio cloruro (sinonimo Basic Violet 3) [13];
- α,α -bis[4-(dimetilammino)fenil]-4(fenilammino)naftalen-1-metanolo (sinonimo solvent Bleu 4) [14];
- 4,4'-bis(dimetilammina)-4''-(metilammina)tritalcool, $C_{24}H_{29}N_3O$ (sinonimo violet 8 solvent) [15], anche se viene chiamato con il sinonimo di un suo derivato che ha formula chimica $C_{24}H_{27}N_3$ [16].

Additivi a base di TGIC

Gli additivi, quando si trasformano nei prodotti ai quali vengono aggiunti, possono essere considerati come intermedi a basso rischio per i consumatori. TGIC è l'acronimo di triglicidilisocianurato e può esistere nella forma alfa e beta (Schema 3). Nell'elenco delle sostanze SVHC è stato inserito con il nome TGIC, una miscela al 90% dell'isomero alfa e 10% del beta e con il nome β -TGIC, il solo isomero beta. Le proprietà delle due sostanze e gli usi sono praticamente gli stessi, ed è, comunque, la miscela che viene utilizzata industrialmente. I due isomeri si ottengono per addizione di epichelidrina ad acido cianurico in presenza di catalizzatori e successivo trattamento con soda per la chiusura degli anelli. Il TGIC è (1,3,5-tris(ossiranilmetil)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione) [17], mentre il β -TGIC è (1,3,5-tris(2S e 2R)-2,3-epossipropano]-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trione) [18]. Le due forme di TGIC sono considerate mutagene di cat. 1B H340 e hanno un TLV-TWA molto basso, 0,05 mg/m³. L'uso del TGIC è essenzialmente come additivo in resine e vernici ed agisce come reticolante tridimensionale per apertura dei suoi legami epossidici per dare proprietà di elevata resistenza all'ingiallimento e al degrado da calore, raggi UV e da agenti atmosferici di superfici metalliche. Queste vernici aderiscono senza problemi a tutti i supporti metallici. Il TGIC è usato in Europa in quantità da 100 a 1000 t/a e non ci sono siti di produzione, il 20% degli usi è nei circuiti stampati e l'80% come indurente per resine e vernici ed in queste applicazioni è usato in quantità che vanno dal 4 al 10%. I gruppi epossidici del TGIC si legano con le resine poliesteri alle quali sono aggiunti come additivi e quindi non sono più presenti nei prodotti che vanno al consumatore, inoltre nell'ambiente l'eossido viene idrolizzato e quindi si perde la sua tossicità, pertanto non c'è rischio per i consumatori e per l'ambiente; l'elevato rischio si verifica solo durante la sua produzione e l'applicazione. Il TGIC utilizzato per vernici ha già da alcuni anni delle alternative, come le betaidrossilalchilammidi e i glicidil esteri [19], mentre per adesso non ci sono alternative per il TGIC utilizzato nei circuiti stampati.



Schema 3



Bibliografia

- [1] <http://echa.europa.eu/registry-of-submitted-svhc-intentions>
- [2] http://echa.europa.eu/documents/10162/570701/pr_12_04_svhc_it.pdf
- [3] F. Trifirò, *Chimica Industria*, 2011, **93** (7), 98.
- [4] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_lead_methanesulfonate_en.pdf
- [5] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_diboron_trioxide_en.pdf
- [6] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_formamide_en.pdf
- [7] <http://echa.europa.eu/documents/10162/4b97d71f-724b-452c-95a5-96f3a3bb96df>
- [8] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_michlers_base_pub_en.pdf
- [9] www.glymes.clariant.com/C12576720021BF8F/vwWebPagesByID/DC511A8F2C8F16DDC125770C002E-285A
- [10] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_egdme_203-794-9_en.pdf
- [11] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_tegdme_203-977-3_en.pdf
- [12] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_c_i_basic_blue_26_pub_en.pdf
- [13] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_c_i_basic_violet_3_pub_en.pdf
- [14] <http://echa.europa.eu/documents/10162/18b8fad4-6609-44c0-a8ab-2ee54983ceee>
- [15] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_ec_209-218-2_pub_en.pdf
- [16] www.chemblink.com/products/52080-58-7.htm
- [17] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_supdoc_tgic_en.pdf
- [18] http://echa.europa.eu/documents/10162/13638/svhc_axvrep_beta_tgic_en.pdf
- [19] www.hse.gov.uk/pubns/eis15.pdf

Istruzioni per gli Autori

La Chimica e l'Industria è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici. Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore. Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione. Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Testi

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute). I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 16.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura. Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo.

I richiami bibliografici (*non più di 30-35*), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

- [1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.
- [2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.
- [3] *U.S. Pat.* 4.410.501, 1983.
- [4] *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.
- [5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione). Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it